

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶: C09B 67/00, C09K 19/00, C09D 5/36	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/11719 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. März 1999 (11.03.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05545 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. September 1998 (01.09.98) (30) Prioritätsdaten: 197 38 368.8 2. September 1997 (02.09.97) DE 197 57 699.0 23. Dezember 1997 (23.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). SCHNEIDER, Norbert [DE/DE]; Madenburgstrasse 5f, D-67122 Altrip (DE). RICHTER, Volker [DE/DE]; Karl-Christ-Strasse 34, D-69118 Heidelberg (DE). KELLER, Harald [DE/DE]; Dammstückerweg 29, D-67069 Ludwigshafen (DE). BLASCHKA, Peter [DE/DE]; Dammstücker Weg 127, D-67069 Ludwigshafen (DE). BETTINGER, Günter [DE/DE]; Kolpingstrasse 18a, D-67105 Schifferstadt (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Seckenheimer Strasse 4-6, D-68165 Mannheim (DE). HEILMANN, Peter [DE/DE]; Otto-Schmitt-Gross-Strasse	(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach u. Partner, Postfach 860649, D-81633 München (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: MULTILAYER CHOLESTERIC PIGMENTS (54) Bezeichnung: MEHRSCHICHTIGE CHOLESTERISCHE PIGMENTE (57) Abstract The invention relates to a wafer-like multilayer cholesteric pigment, characterised by the layer sequence $A^1/B/A^2$, wherein A^1 and A^2 are the same or different and comprise at least one cholesteric layer, and B stands for at least one intermediate layer which separates layers A^1 and A^2 and fully or partially absorbs the light that passes through layers A^1 and A^2 . The invention also relates to a method for producing such a pigment and to the use thereof. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein plättchenförmiges cholesterisches Mehrschichtpigment, gekennzeichnet durch die Schichtfolge $A^1/B/A^2$, wobei A^1 und A^2 gleich oder verschieden sind und jeweils mindestens eine cholesterische Schicht umfassen, und B für mindestens eine die Schichten A^1 und A^2 voneinander trennende Zwischenschicht steht, die das die Schichten A^1 und A^2 transmittierende Licht teilweise oder vollständig absorbiert, sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Pigments und seine Verwendung.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NI	Niederlande	VN	Vietnam
Stapelmarkt				Stapelmarkt			
CN	China	KG	Republik Kroatien		Stuga		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EF	Festland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Mehrschichtige cholesterische Pigmente

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft mehrschichtige cholesterische Pigmente, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

- Beim Erwärmen formanisotroper Stoffe können flüssigkristalline
- 10 Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G. W. Gray, P. A. Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet
- 15 sich durch Parallelorientierung der Molekül-Längsachsen aus (eindimensionaler Ordnungszustand). Unter der Voraussetzung, daß die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte chiral nematische (cholesterische) Phase, bei der
- 20 die Längsachsen der Moleküle eine zu ihr senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wodurch die chiral nematische
- 25 Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z. B. H. Baessler, M. M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 631 (1970)).

- Die chiral nematische Phase hat besondere optische Eigenschaften:
- 30 eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflektion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der chiral nematischen Schicht entsteht. In Abhängigkeit von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur können unterschiedliche Farben erzeugt werden, die je nach Blick-
- 35 winkel unterschiedlich erscheinen können. Die Ganghöhe der helixartigen Überstruktur ist ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängig. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffs die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten
- 40 Lichts einer chiral nematischen Schicht variiert werden. Solche chiral nematischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten.

45 Pigmente enthalten, ... und ...

Die EP-A-686 674 und die ihr zugrunde liegende DE-A-44 16 191 beschreibt Interferenzpigmente aus in cholesterischer Anordnung fixierten Molekülen; die Pigmente weisen eine plättchenförmige Struktur und eine, durch ein Beispiel belegte, Schichtdicke von 5 7 µm auf. Zur Herstellung der Pigmente wird hochviskoses (zähflüssiges) LC-Material auf einen Träger aufgebracht, wobei der Träger unter einer fixierten Rakel mit einer Laufgeschwindigkeit von etwa 2 m/min fortbewegt wird. Hierdurch werden die flüssigkristallinen Moleküle orientiert.

10

Die WO 97/30136 beschreibt cholesterische Polymerplättchen, die aus einem chiralen polymerisierbaren mesogenen Material erhältlich sind. Die Plättchen sind als Effektpigmente verwendbar. Sie sind einschichtig und weisen eine bevorzugte Dicke von 4 bis 10 µm 15 auf.

Aus der DE-A-196 39 179 sind lichtdurchlässige Zusammensetzungen bekannt, die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit enthalten. Die Zusammensetzungen sollen absorptive Farbmittel in einer Menge enthalten, die bewirkt, dass der bei Glanzwinkelkonfiguration auftretende winkelabhängige Farbeffekt verstärkt wird, ohne dass bei allen anderen Winkelkonfigurationen die Transparenz der Zusammensetzung entscheidend beeinträchtigt wird. Die Herstellung der Pigmente erfolgt, wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben. 25

Aus der DE-A-196 39 229 ist eine Zusammensetzung bekannt, in der mindestens eine Matrix, die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit enthält, räumlich oder flächenförmig strukturiert in Form von Strukturelementen in mindestens einer weiteren Matrix vorliegt. Hierbei sind die Matrizes 1 und 2 nicht identisch oder enthalten nichtidentische Pigmente in identischen Konzentrationen. Die Herstellung der Pigmente erfolgt wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben. 30

35

Die DE-A-196 39 165 beschreibt ein Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit in einer Matrix, wobei die Pigmente nach ihrem Einbringen in die Matrix gezielt raum- und/oder flächenselektiv 40 in der Matrix verkippt werden. Das Verkippen der Pigmente erfolgt vorzugsweise mittels unterschiedlich gerichteter Bewegung der Pigmente in der Matrix oder durch Verwendung von Pigmenten unter-

45 ben.

Die DE-A-195 02 413 beschreibt ein Pigment mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, das durch dreidimensionales Vernetzen von orientierten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase erhalten worden ist. Um ein solches Pigment farbhaltig gegenüber erhöhten Temperaturen zu machen, wird vorgeschlagen, dass das Vernetzen in Gegenwart von zumindest einer weiteren, zumindest zwei vernetzbare Doppelbindungen enthaltenden, farbneutralen Verbindungen durchgeführt wird. Das Auftragen der unvernetzten cholesterischen Mischung erfolgt durch Rakeln, beispielsweise auf eine Folie. Über die Dicke der aufgerakelten Schicht werden keine Angaben gemacht.

Die US-A-5 364 557 beschreibt cholesterische Tinten und Druckfarben, die plättchen- oder schuppenförmige cholesterische Pigmente enthalten. Die Herstellung der Pigmente erfolgt durch Beschichtung eines Transportbandes mit einer cholesterischen Schmelze und nachfolgende Glättung und Ausrichtung des cholesterischen Films mittels einer Messerklinge. Die Pigmente können zwei Schichten unterschiedlicher Händigkeit oder zwei Schichten gleicher Händigkeit mit einer dazwischen liegenden weiteren Schicht umfassen, die die Drehrichtung des circular polarisierten Lichts umkehrt. Eine Licht absorbierende Schicht wird nicht als möglicher Bestandteil eines Schichtpigments beschrieben, zumal eine solche Schicht dem gewünschten Effekt einer 100 %-igen Lichtreflexion entgegenwirken würde.

Aus der US-A-5 599 412 ist ein Herstellungsverfahren und eine Apparatur zur Herstellung von cholesterischen Tinten und Druckfarben bekannt. Das geschmolzene Polymer wird, wie in der zuvor zitierten US-A-5 364 557 beschrieben, aufgetragen und ausgerichtet.

Die DE-A-44 18 076 beschreibt Effektlacke bzw. Effektlackierungen, die Interferenzpigmente aus veresterten Celluloseethern enthalten. Mit diesen Interferenzpigmenten sollen sich bei dem Lack von der Lichteinfallrichtung und von der Betrachtungsrichtung abhängige Farbwechsel oder besonders intensive Farbtöne mit bisher nicht bekannter Brillanz auf dem damit lackierten Gegenstand herstellen lassen. Die Pigmente werden durch Zerkleinern cholesterischer Schichten hergestellt, die nach dem Aushärten eine Dicke von 5 bis 200 μm haben sollen. Die Auftragung der Schichten erfolgt beispielsweise durch Rakeln. In den Beispielen wird eine Schichtdicke von etwa 10 μm angegeben.

Die DE-A-195 02 413 beschreibt kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen, die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit enthalten. Die Pigmente enthalten mindestens eine

orientierte vernetzte Substanz mit flüssigkristalliner Struktur und mit chiraler Phase. Die Pigmente sind von plättchenförmiger Gestalt und weisen eine Dicke von 1 bis 20 μm auf. Die Herstellung der Pigmente erfolgt, wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben, wobei die Schichtdicke jedoch 5 μm statt 7 μm betragen soll.

Aus der WO 96/02597 ist ein Verfahren zur Beschichtung oder zum Bedrucken von Unterlagen mit einem Mittel bekannt, das ein chira-
10 les oder achirales, flüssigkristallines Monomer und eine nicht-flüssigkristalline, chirale Verbindung enthält. Die flüssigkristallinen Monomere sind vorzugsweise photochemisch polymerisierbare Bisacrylate. Um die für die Ausbildung der erwünschten optischen Eigenschaften notwendige einheitliche Orientierung der cho-
15 lesterischen Phase auch auf komplex geformten, großen Oberflächen zu erreichen, ist die Beimischung eines polymeren Bindemittels notwendig. Die Herstellung der Schichten, über deren Dicke nichts gesagt wird, erfolgt durch verschiedene Druckverfahren oder durch Spritzen.

20 Aus der DE-A-196 02 795 ist ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentpartikeln bekannt. Die Pigmentpartikel weisen eine weitgehend einheitliche, definierte Form und Größe auf, da sie entweder durch Polymerisation einer polymerisierbaren Mischung in einheit-
25 lich dimensionierten Vertiefungen oder durch Vorformung mittels eines Druckverfahrens und nachfolgende Polymerisation hergestellt werden. Die Schichtdicke der Pigmente wird nicht erwähnt.

Die DE-A-196 02 848 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von
30 Pigmenten, wobei eine polymerisierbare Mischung eingesetzt wird, die unter anderem zwingend ein polymeres Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden, und/oder ein Dispergierhilfsmittel enthält. Diese Hilfsmittel sollen eine beträchtliche Verbesserung
35 der Fließviskosität bewirken.

Aus der DE-A-42 40 743 sind Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit bekannt. Die Pigmente werden bevorzugt aus dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen hergestellt, wo-
40 bei die Flüssigkristallmasse auf eine Metall-, Kunststoff- oder Glasunterlage aufgerakelt, thermisch oder photochemisch vernetzt und das Vernetzungsprodukt dann von der Unterlage abgelöst wird.

45 Die EP-A-686 674 beschreibt flüssigkristalline Pigmente, die plättchenförmige Trägerpartikel umfassen, die wenigstens teilweise mit flüssigkristallinem Material beschichtet sind. Die Beschichtung

erfolgt durch Dispergieren der plättchenförmigen Partikel in einem Lösungsmittel, in dem flüssigkristallines Material gelöst ist und nachfolgendes Ausfällen wenigstens eines Teils des flüssigkristallinen Materials auf die Partikel. Die plättchenförmigen Trägerpartikel werden dabei mit dem Cholester teilweise oder vollständig umhüllt. Gleichmäßige und exakt parallel zur mittleren Schicht angeordnete cholesterische Schichten sind mittels dieses Verfahrens nicht herstellbar. Die Pigmente sind offensichtlich auch nicht volldeckend, da sie vorzugsweise auf schwarze Oberflächen aufgetragen werden sollen.

Die DE-A-196 19 973 skizziert, in nicht nacharbeitbarer Weise, ein Konzept zwei- bzw. dreischichtiger plättchenförmiger Interferenzpigmente. Die Pigmente sollen zumindest eine Lage aufweisen, die aus flüssigkristallinen Polymeren besteht, deren Mesogene zumindest näherungsweise chiral-nematisch und/oder smektisch und/oder cholesterisch geordnet sind. Außerdem ist in den Interferenzpigmenten eine lichtabsorbierende Lage vorgesehen, die zumindest für einen Teil des sichtbaren Lichtspektrums absorbierend ist. Die Pigmente sollen durch Rakeln, Aufwalzen oder Aufsprühen auf eine glatte Unterlage, Aushärten des so erzeugten dünnen Filmes, Aufbringen der lichtabsorbierenden Lage, Aushärten dieser lichtabsorbierenden Lage, gegebenenfalls Aufbringen und Aushärten eines weiteren, nach Zusammensetzung und Lagenstärke mit dem ersten Film übereinstimmenden Filmes, sowie Abziehen und Zerkleinern des ausgehärteten Lagenverbundes erhältlich sein. Konkrete Pigmente werden jedoch nicht offenbart. Im Hinblick auf die stoffliche Zusammensetzung der Pigmente wird lediglich gesagt, dass als flüssigkristalline Polymere "flüssigkristalline Haupt- oder Seitenketten-Polymere oder Mischungen davon, flüssigkristalline Oligomere oder Oligomermischungen oder flüssigkristalline Monomere oder Monomermischungen in Betracht" kommen. Beispiele zur Herstellung der Pigmente oder die Pigmente enthaltender Lackformulierungen fehlen. Die Offenbarung der DE-A-196 19 973 erschöpft sich daher in rein theoretischen Erörterungen des Konzeptes zwei- oder dreischichtiger Pigmente. Es wird somit keine für den Fachmann nacharbeitbare technische Lehre bereitgestellt.

Die WO 94/22976 und die ihr zugrundeliegende GB-A-2276883 beschreiben zweischichtige cholesterische Pigmente auf der Basis von zwei verschiedenen Polyorganosiloxanen der Firma Wacker. Die Herstellung der Pigmente erfolgt in extrem aufwendiger Weise

Reiben jeder flüssigkristallinen Schicht, um diese zu orientieren; Aufbringen thermisch deformierbarer Spacer auf den Glasplatten; Aufeinanderlegen der Glasplatten mit einander zugewandten choleste-

- rischen Schichten und Vereinigung der cholesterischen Schichten durch thermische Deformation der Spacer bei erhöhter Temperatur im Vakuum sowie Vernetzen der vereinigten Cholesterschichten. Der so erhältliche Film soll, wie auch die aus ihm durch Mahlen er-
- 5 hältlichen Pigmente, eine Dicke von ungefähr 10 μm aufweisen. Der Film löst sich offensichtlich trotz der vorherigen Beschichtung der Glasplatten mit Nylon nur unvollständig von den Glasplatten, so daß Reste des Films zur Gewinnung der Pigmente von den Platten abgekratzt werden müssen, was die Herstellung der Pigmente noch
- 10 aufwendiger gestaltet. Das Konzept dreischichtiger Pigmente wird lediglich skizziert. Diese Pigmente sind durch das für zweischichtige Pigmente beschriebene Herstellungsverfahren nicht herstellbar. Die WO 94/22976 bzw. die ihr zugrundeliegende GB-A-2276883 stellen somit keine für den Fachmann nacharbeitbare
- 15 technische Lehre bereit, die Dreischichtpigmente in irgendeiner Weise verfügbar machen würde. Die Offenbarung erschöpft sich in rein theoretischen Erörterungen des Aufbaus von dreischichtigen Pigmenten.
- 20 Die aus dem Stand der Technik bekannten cholesterischen Interferenzpigmente müssen für die Absorption des transmittierenden Wellenlängenbereiches entweder zusätzliche Pigmente in der Cholestermatrix enthalten oder auf einen farbigen Untergrund aufgebracht werden. Beim Einbau von Fremdpigmenten in die flüssigkri-
- 25 stalline Masse ist von Nachteil, dass durch Absorption und Streulicht ein erheblicher Teil des reflektierenden Wellenbereiches absorbiert bzw. gestreut wird, so dass der besondere Vorteil der Interferenzpigmente auf cholesterischer Basis weitgehend aufgehoben wird. Das gleiche Problem tritt auf, wenn man cholesterische
- 30 Pigmente mit absorbierenden Pigmenten in Lackzubereitungen einmischt. Farbeindruckstörende Reflexionen sind nur vermeidbar, wenn das absorbierende Pigment möglichst feinteilig in die Cholestermatrix eindispersiert wird. Nach allgemeinen Erfahrungen gelingt dies nur, wenn das Pigment mit eigens auf die Pigmento-
- 35 fläche abgestimmten Additiven dispersiert wird. Diese Verbindungen, wie z. B. Fettsäuren, Salze der Fettsäuren, Sojalecithine oder Phosphorsäureester stören jedoch die Ausbildung der helikalen Orientierung und verhindern damit eine optimale Farbaus-
- 40 schicht, ist eine gleichmäßig hohe Untergrundqualität notwendig, um den erwünschten Gesamteindruck der Effektbeschichtung zu erzielen. Daher muss ein erheblicher Aufwand zur Vorbehandlung des
- 45 beispielsweise bei Autokarosserien der sehr schwierig zu realisieren ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Effektpigmente bereitzustellen, welche die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

- 5 Überraschenderweise wurde gefunden, dass die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe durch ein mehrschichtiges Pigment, das mindestens eine transmittierendes Licht teilweise oder vollständig absorbierende Schicht zwischen cholesterischen Schichten eingebaut enthält, gelöst wird.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein plättchenförmiges cholesterisches Mehrschichtpigment, das gekennzeichnet ist durch die Schichtfolge $A^1/B/A^2$, wobei

- 15 A^1 und A^2 gleich oder verschieden sind und jeweils mindestens eine cholesterische Schicht umfassen, und

B für mindestens eine die Schichten A^1 und A^2 voneinander trennende Zwischenschicht steht, die das die Schichten A^1 und A^2

- 20 transmittierende Licht teilweise oder vollständig absorbiert.

Das erfindungsgemäße Mehrschichtpigment bietet eine Reihe überraschender Vorteile:

- 25 a) B kann voll deckend (transmittierendes Licht vollständig absorbierend) eingestellt werden, so dass bei ausreichender Pigmentierungshöhe der Farbeindruck des Pigmentes völlig untergrundunabhängig ist und eine aufwendige und kostspielige auf transparente Interferenzpigmente abgestimmte Untergrund-
- 30 behandlung, wie bislang üblich, entfällt. Selbstdeckende cholesterische Effektpigmente werden somit erstmals zur Verfügung gestellt.

- b) Die Farbe von B kann variiert werden, wodurch eine weitere Steuergröße für den Farbeindruck des Gesamtpigmentes zur Verfügung gestellt wird.
- 35

c) Die Brillanz des Gesamtpigments lässt sich durch Variation des Glanzes bzw. der Rauigkeit von B zusätzlich einstellen.

40

- d) B kann anwendungsspezifisch zur Einstellung der Härte bzw. der Flexibilität des Gesamtpigments variiert werden.

- e) B kann elektrisch leitfähig sein und dadurch dem Gesamtpigment elektrische Leitfähigkeit verleihen, ohne dass die Qualität der cholesterischen Schichten dadurch beeinträchtigt wird.
- 5 f) A^1 , B und A^2 sind von gleichmäßiger Dicke und parallel zueinander übereinander gestapelt, bilden also eine Art Sandwichstruktur, wodurch die Brillanz des Pigments erheblich verstärkt wird. Außerdem wird dadurch ein verbesserter Farbeindruck im Vergleich zu rundum beschichteten Pigmenten bewirkt, weil sämtliche Cholesteren-Moleküle einer Schicht gleich ausgerichtet sind.
- 10 g) Der Farbeindruck des Pigments ist von externen Stimuli weitgehend unabhängig, d. h. über einen weiten Temperatur- und Druckbereich stabil.
- 15

Die obere und die untere cholesterische Schicht A^1 bzw. A^2 des erfindungsgemäßen Pigments besitzen gleiche oder verschiedene optische Eigenschaften. Sie können insbesondere Licht gleicher oder unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren, d. h. von gleicher oder von unterschiedlicher Farbe sein. Im letztgenannten Fall lassen sich besonders interessante Farbeffekte erzielen. Besonders bevorzugt sind A^1 und A^2 von unterschiedlicher Händigkeit, so dass beispielsweise A^1 Licht einer bestimmten Wellenlänge linkszirkular-polarisiert reflektiert, wogegen A^2 Licht derselben Wellenlänge rechtszirkular-polarisiert reflektiert. Vorteilhafterweise erscheint deshalb beispielsweise ein Lack, der erfindungsgemäße Pigmente in dieser bevorzugten Ausführungsform enthält, besonders brillant, da in der Lackschicht A^1 und A^2 in statistischer Verteilung dem einfallenden Licht zugewandt sind, so dass der Lack sowohl rechts- als auch linkszirkular-polarisiertes Licht einer bestimmten Wellenlänge reflektiert, wogegen ein Lack, der nur Pigmente mit nur einer cholesterischen Schicht oder mit mehreren cholesterischen Schichten gleicher Händigkeit enthält, entweder das links- oder das rechtszirkular-polarisierte Licht durchlässt.

20
25
30
35

A^1 und A^2 können auch hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften gleich oder verschieden sein. Sie können beispielsweise unterschiedliche Dicke oder Sprödigkeit aufweisen.

40

45 demittelmatrix. Das Absorptionspigment kann ein wein-, rot- oder vorzugsweise ein Schwarzpigment sein. Geeignete anorganische Absorptionspigmente sind beispielsweise Titandioxid, Al_2O_3 , Barium-

sulfat, Strontiumsulfat, Zinkoxid, Zinkphosphate, schwarzes Eisenoxid, Blei-chromat, Strontiumchromat, Bariumchromat sowie metallische Pigmente wie Aluminium- oder Bronzepulver.

- 5 Geeignete organische Absorptionspigmente sind beispielsweise Azopigmente, Metallkomplex-Pigmente, wie Azo- und Azomethin-Metallkomplexe, Isoindolinon- und Isoindolin-Pigmente, Phthalocyanin-Pigmente, Chinakridon-Pigmente, Perinon- und Perylen-Pigmente, Anthrachinon-Pigmente, Diketopyrrolopyrrol-Pigmente, Thioindigo-
10 Pigmente, Dioxazin-Pigmente, Triphenylmethan-Pigmente, Chinophthalon-Pigmente und fluoreszierende Pigmente.

Besonders geeignet sind feinteilige Absorptionspigmente mit einer mittleren Teilchengröße von 0,01 bis 1 μm , vorzugsweise 0,01 bis

- 15 0,1 μm .

Bevorzugt einsetzbar sind Graphitpigmente oder verschiedene Rußtypen, ganz besonders bevorzugt leicht dispergierbare Farbrüße mit einer spezifischen Oberfläche von 30 bis 150 m^2/g (BET-Methode) und einem Absorptionsvermögen von 50 bis 100 ml Dibutylphthalat/100 g (DBP-Zahl).

- Besonders bevorzugte Absorptionspigmente sind solche, die der transmittierendes Licht absorbierenden Schicht B magnetische Eigenschaften verleihen. Hierfür geeignet sind beispielsweise
25 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CrO_2 oder ferromagnetische Metallpigmente, wie z. B. Fe-, Fe-Cu-, Fe-Ni-Co-Legierungen. Mit diesen Pigmenten lassen sich hochglänzende schwarze Zwischenschichten herstellen.

- 30 Pigmente, deren absorbierende Schicht magnetisch ist, können vorteilhafterweise durch Anlegen eines Magnetfeldes beliebig orientiert werden. Beispielsweise kann so vermieden werden, dass einzelne Pigmentplättchen aus den anderen herausragen, was zur Folge hat, dass weniger Licht gestreut wird und der Farbeindruck besser
35 wird. Alle Plättchen können gemeinsam in einem bestimmten Winkel orientiert werden. Es ist auch möglich, gesamtflächige Raster zum Erzielen neuer Farbeffekte oder partielle Raster zum optischen Herausheben von Schriften oder Strukturen zu erzeugen. Die erfindungsgemäßen, magnetischen cholesterischen Pigmente sind auch in
40 einer flüssigen Matrix vorteilhaft einsetzbar, beispielsweise in LCDs, in denen sie bei Anlegen eines Magnetfeldes ihre Richtung und somit ihren Farbeindruck ändern.

- 45 Gemittelmatrix eingebunden. Als Bindemittel können die Lackbindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise eignen sich strahlungshärtbare Systeme, die reaktive, vernetzungsfähige Gruppen,

wie Acryl-, Methacryl-, α -Chloracryl-, Vinyl-, Vinylether-, Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen enthalten.

Als Bindemittel sind auch monomere Mittel und deren Mischungen mit polymeren Bindemitteln einsetzbar. Als monomere Mittel kommen bevorzugt solche in Betracht, die zwei oder mehr vernetzungsfähige Gruppen wie Acryl-, Methacryl-, α -Chloracryl-, Vinyl-, Vinylether-, Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind Acryl-, Methacryl- oder Vinylethergruppen. Monomere Mittel mit zwei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Diacrylate, die Divinylether oder die Dimethacrylate von Diolen wie beispielsweise Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetrapropylenglykol.

Monomere Mittel mit drei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Triacrylate, die Trivinylether oder die Trimethacrylate von Triolen wie beispielsweise Trimethylolpropan, ethoxyliertem Trimethylolpropan mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Trimethylolpropan mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Trimethylolpropan bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt. Monomere Mittel mit drei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise auch die Triacrylate, die Trivinylether oder die Trimethacrylate von Glycerin, ethoxyliertem Glycerin mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Glycerin mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Glycerin, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt.

Monomere Mittel mit vier vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Tetraacrylate, die Tetravinylether oder die Tetramethacrylate von Tetraolen wie beispielsweise Bis-trimethylolpropan, ethoxyliertem Bis-trimethylolpropan mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Bis-trimethylolpropan mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Bis-trimethylolpropan, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt. Monomere Mittel mit vier vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise auch die Tetraacrylate, die Tetravinylether oder die Tetramethacrylate von Tetraolen wie beispielsweise Pentaerythrit, ethoxyliertem Pentaerythrit mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Pentaerythrit mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Pentaerythrit, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt.

45 lenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt.

11

Zur Erhöhung der Reaktivität bei der Vernetzung oder Polymerisation an Luft können die Bindemittel und die monomeren Mittel 0,1 bis 10 % eines primären oder sekundären Amins enthalten. Beispiele für geeignete Amine sind Ethanolamin, Diethanolamin oder 5 Dibutylamin.

Besonders bevorzugt sind die Absorptionspigmente der Schicht B in eine Bindemittelmatrix eingebunden, die die weiter unten als Inhaltsstoffe der Schichten A¹ und A² beschriebenen cholesterischen 10 Gemische enthält. Ganz besonders bevorzugt umfasst die Bindemittelmatrix der Schicht B die gleichen cholesterischen Gemische wie die Schichten A¹ und A².

Die Herstellung der Absorptionspigmentformulierung kann nach den 15 üblichen, in der Fachwelt bekannten Dispergierverfahren und unter Verwendung von Verdünnungsmitteln, Dispergiermitteln, Photoinitiatoren und gegebenenfalls weiteren Additiven erfolgen.

Als Verdünnungsmittel können Wasser oder organische Flüssigkeiten 20 oder deren Mischungen verwendet werden, wobei organische Flüssigkeiten bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind organische Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt unterhalb von 140 °C, insbesondere Ether wie Tetrahydrofuran, Ketone wie Ethylmethyleketon und Ester wie Butylacetat.

25 Als Dispergiermittel können niedermolekulare Dispergiermittel wie beispielsweise Stearinsäure oder auch polymere Dispergiermittel verwendet werden. Geeignete polymere Dispergiermittel oder Dispergierharze sind dem Fachmann bekannt. Insbesondere sind zu 30 nen sulfonatgruppen-, phosphatgruppen-, phosphonatgruppen- oder carboxylgruppenhaltige Polyurethane, carboxylgruppenhaltige Vinylchloridcopolymere, Polyiminpolyester oder Polyetheracrylate mit oder ohne eingebaute funktionelle Gruppen.

35 Für die Herstellung von vernetzbaren oder polymerisierbaren Absorptionspigmentformulierungen können für die photochemische Polymerisation handelsübliche Photoinitiatoren verwendet werden, beispielsweise die weiter unten für die photochemische Polymerisation der cholesterischen Gemische aufgeführten Photoiniatio- 40 ren.

45 jeder einzelnen Schicht von B beträgt etwa 0,2 bis 3 µm, insbesondere etwa 0,5 bis 3 µm. Der Durchmesser der erfindungsgemäßen Pigmente beträgt etwa 5 bis 500 µm, insbesondere etwa 10 bis 100 µm,

12

besonders bevorzugt etwa 10 bis 30 µm. In der Regel beträgt der Pigmentdurchmesser etwa das 5-fache der Pigmentdicke.

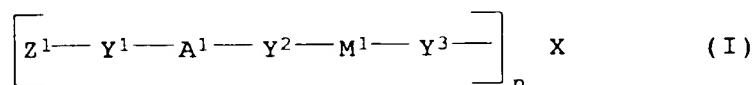
Vorzugsweise enthalten A¹ und A² der erfindungsgemäßen Pigmente
5 cholesterische Gemische, die ausgewählt sind unter

- a) mindestens einem cholesterischen, polymerisierbaren Monomer;
- b) mindestens einem achiralen, nematischen, polymerisierbaren
10 Monomer und einer chiralen Verbindung;
- c) mindestens einem cholesterischen, vernetzbaren Oligomer oder Polymer; oder
- 15 d) einem cholesterischen Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel,
- e) mindestens einem cholesterischen Polymer, dessen cholesterische Phase durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur eingefroren werden kann,
20

in gehärtetem Zustand.

Durch Härtung wird die gleichmäßige Orientierung der cholesterischen Moleküle in der Cholesterschicht fixiert.
25

Bevorzugte Monomere der Gruppe a) sind in der DE-A-196 02 848 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Insbesondere umfassen die Monomere a) mindestens ein chirales,
30 flüssigkristallines, polymerisierbares Monomer der Formel I



35 in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- Z¹ eine polymerisierbare Gruppe oder ein Rest, der eine polymerisierbare Gruppe trägt,
- 40 Y¹, Y², Y³ unabhängig voneinander chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,

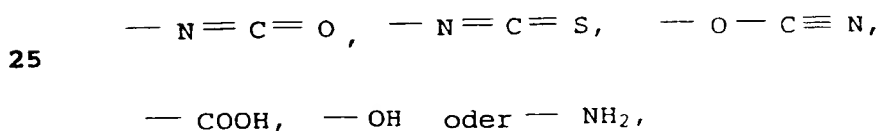
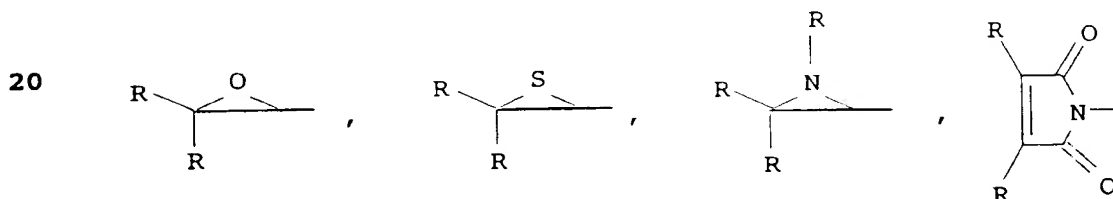
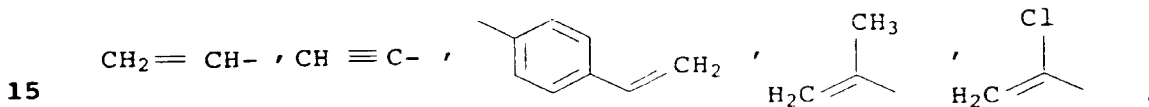
45

A¹ ein Spacer,

- M¹ eine mesogene Gruppe,
 X ein n-wertiger chiraler Rest,
 5 R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
 n 1 bis 6

wobei die Reste Z¹, Y¹, Y², Y³, A¹ und M¹, gleich oder verschieden
 10 sein können, wenn n größer als 1 ist.

Bevorzugte Reste Z¹ sind:



- 30 wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, bedeuten. Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt. Die anderen genannten Gruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können beispielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Carboxylgruppen können zu Polyestern und Polyamiden kondensiert werden. Die Maleinimidogruppe eignet sich besonders zur radikalischen Copolymerisation mit olefinischen Verbindungen wie Styrol. Die komplementären reaktiven Gruppen

45 sie können durch R₁-R₂-Verbindungen, die ... oder ... dieser ...

plementären Gruppen enthalten, in das polymere Netzwerk eingebaut werden.

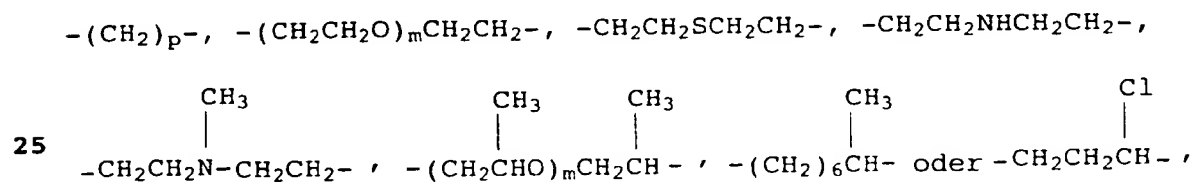
Besonders bevorzugte Gruppierungen Z^1-Y^1 sind Acrylat und Meth-
5 acrylat.

Y^1-Y^3 können die oben genannten Bedeutungen haben, wobei unter einer chemischen Bindung eine kovalente Einfachbindung verstanden werden soll.

10

Als Spacer A^1 kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 1 oder mehrere, wie z. B. 2 bis 30, vorzugsweise 1 bis 12 oder 2 bis 12 C-Atome und bestehen aus linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der
15 Kette z.B. durch O, S, NH oder NCH_3 unterbrochen sein, wobei diese Gruppen nicht benachbart sein dürfen. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht.

20 Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

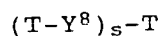


wobei

m für 1 bis 3 und

30 p für 1 bis 12 steht.

Die mesogene Gruppe M^1 hat vorzugsweise die Struktur



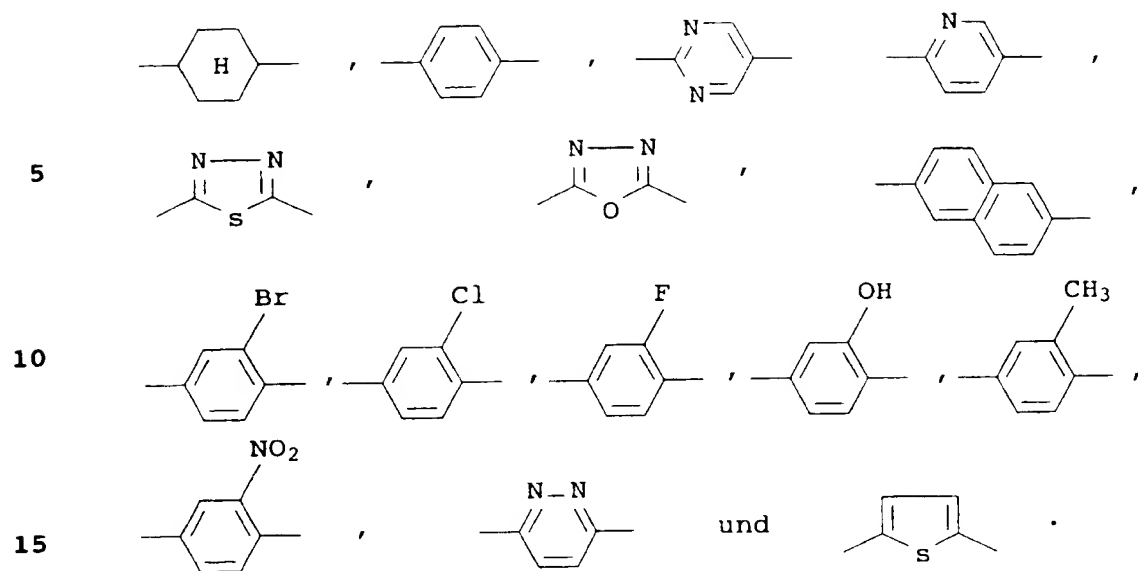
35

wobei Y^8 ein Brückenglied gemäß einer der Definitionen von Y^1 , s eine Zahl von 1 bis 3 und T gleiche oder verschiedene zweiwertige isocycloaliphatische, heterocycloaliphatische, isoaromatische oder heteroaromatische Reste bedeuten.

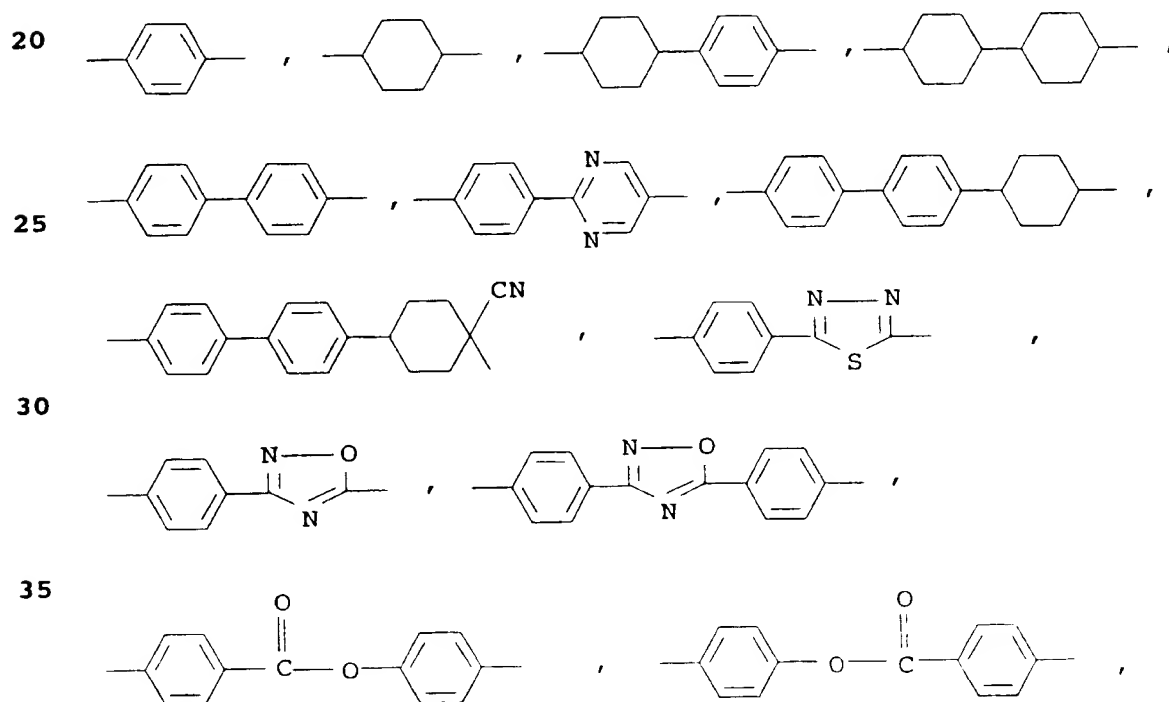
40

Die Reste T können auch durch C_1 - C_4 -Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevor-

15



Besonders bevorzugt sind die folgenden mesogenen Gruppen M¹:



40

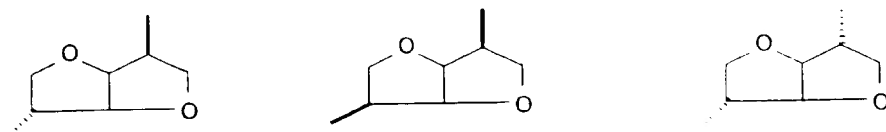
15

Von den chiralen Resten X der Verbindungen der Formel I sind u.a. aufgrund der Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Binaphthyl- oder Biphenylderivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Dialkoholen oder Aminosäuren ableiten.

5 Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.

Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.

10

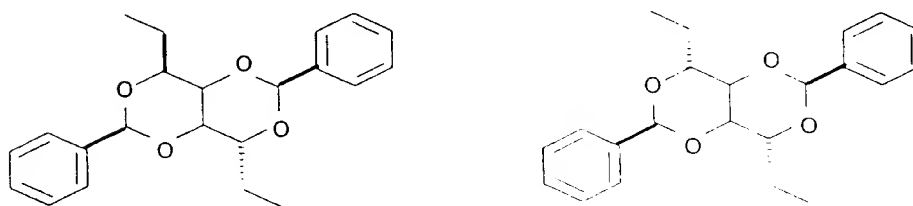


15



20

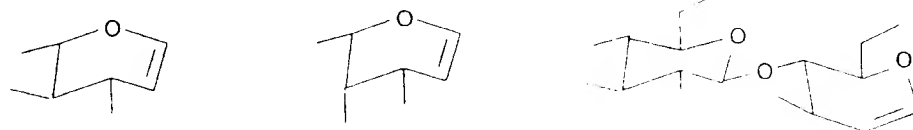
25



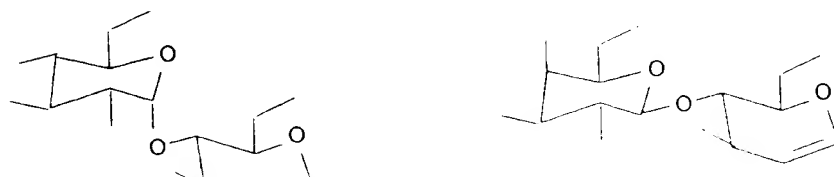
30



35

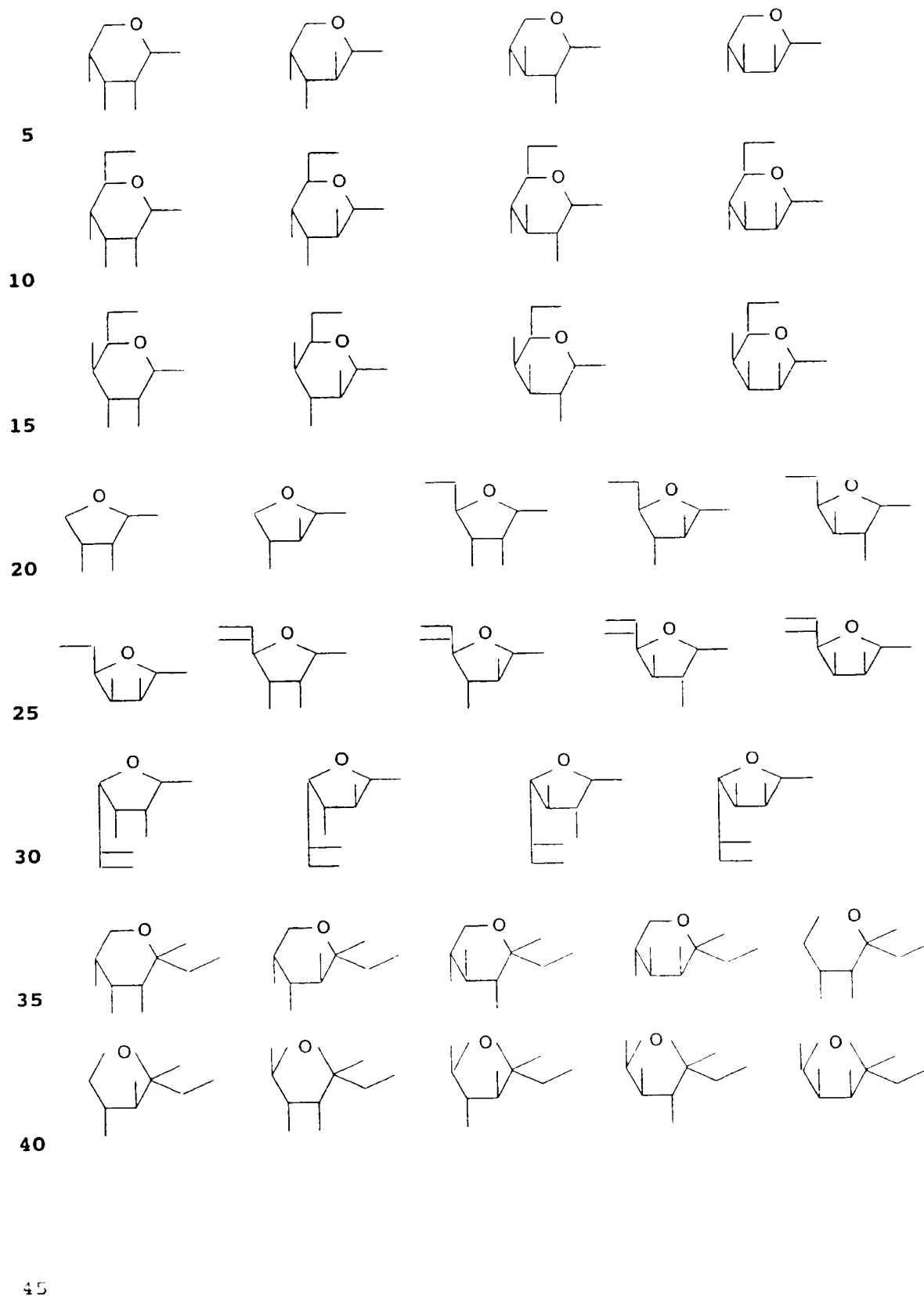


40



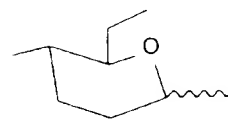
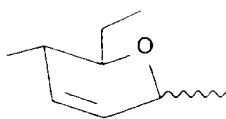
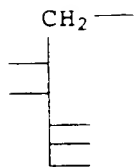
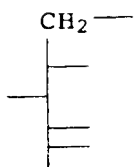
45

18

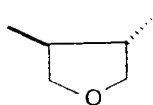
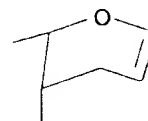
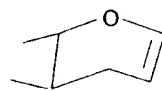
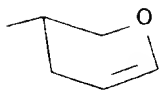


19

5

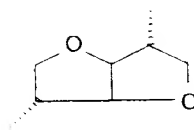
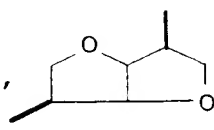
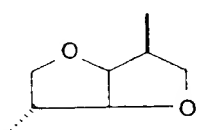


10



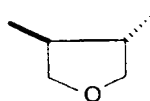
Besonders bevorzugt sind

15



und

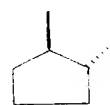
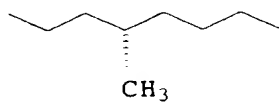
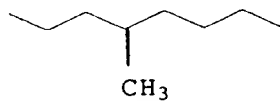
20



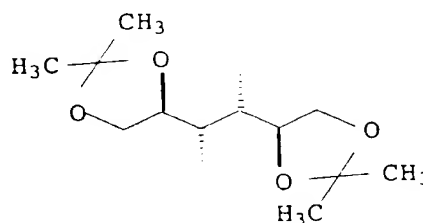
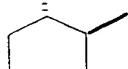
25

Weiterhin sind auch chirale Gruppen geeignet, die folgende
30 Strukturen aufweisen:

35



40

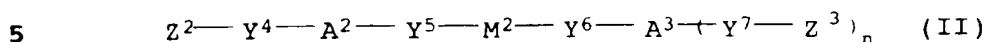


45

n ist bevorzugt 2.

20

Als bevorzugte Monomere der Gruppe b) enthält das cholesterische Gemisch im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomer der Formel II



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 10 Z^2, Z^3 gleiche oder verschiedene polymerisierbare Gruppen oder Reste, die eine polymerisierbare Gruppe enthalten
- n 0 oder 1
- 15 Y^4, Y^5, Y^6, Y^7 unabhängig voneinander chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,
- $-CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-,$
- 20 $-CO-N(R)-$ oder $-N(R)-CO-$,
- A^2, A^3 gleiche oder verschiedene Spacer und
- 25 M^2 eine mesogene Gruppe.

Dabei gelten für die polymerisierbaren Gruppen, die Brückenglieder Y^4 bis Y^7 , die Spacer und die mesogene Gruppe die gleichen Bevorzugungen wie für die entsprechenden Variablen der Formel I.

- 30 Außerdem enthält das Gemisch der Gruppe b) eine chirale Verbindung. Die chirale Verbindung bewirkt die Verdrillung der achiralen flüssigkristallinen Phase zu einer cholesterischen Phase. Dabei hängt das Ausmaß der Verdrillung von der Verdrillungsfähigkeit des chiralen Dotierstoffs und von seiner Konzentration ab.
- 35 Damit hängt also die Ganghöhe der Helix und wiederum auch die Interferenzfarbe von der Konzentration des chiralen Dotierstoffs ab. Es kann daher für den Dotierstoff kein allgemeingültiger Konzentrationsbereich angegeben werden. Der Dotierstoff wird in der
- 40 Menge zugegeben, bei der der gewünschte Farbeffekt entsteht.

Bevorzugte chirale Verbindungen sind solche der Formel Ia

in der Z^1 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , A^1 , X und n die obengenannten Bedeutung haben und M^a ein zweiwertiger Rest ist, der mindestens ein hetero- oder isocyclisches Ringsystem enthält.

- 5 Der Molekülteil M^a ähnelt dabei den beschriebenen mesogenen Gruppen, da auf diese Weise eine besonders gute Kompatibilität mit der flüssigkristallinen Verbindung erreicht wird. M^a muß jedoch nicht mesogen sein, da die Verbindung Ia lediglich durch ihre chirale Struktur eine entsprechende Verdrillung der flüssig-
- 10 kristallinen Phase bewirken soll. Bevorzugte Ringsysteme, die in M^a enthalten sind, sind die oben erwähnten Strukturen T, bevorzugte Strukturen M^a solche der oben genannten Formel $(T-Y^8)_s-T$. Weitere Monomere und chirale Verbindungen der Gruppe b) sind in der WO 97/00600 und der ihr zugrundeliegenden DE-A-195 324 08 be-
- 15 schrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

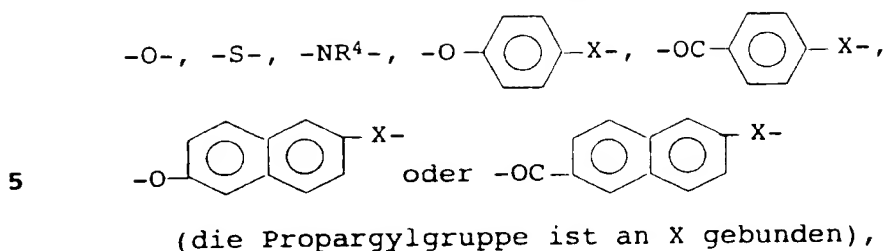
Bevorzugte Polymere der Gruppe c) sind cholesterische Cellulose-derivate, wie sie in der DE-A-197 136 38 beschrieben werden, insbesondere cholesterische Mischester von

- 20 (VI) Hydroxyalkylethern der Cellulose mit
(VII) gesättigten, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren und
(VIII) ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren.
- 25 Besonders bevorzugt sind Mischester, bei denen die über Etherfunktionen gebundenen Hydroxyalkylreste der Komponente VI geradkettige oder verzweigte C_2 - C_{10} -Hydroxyalkylreste, insbesondere Hydroxypropyl- und/oder Hydroxyethylreste umfassen. Die Komponente
- 30 VI der erfindungsgemäßen Mischester weist vorzugsweise ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 1 Million auf. Bevorzugtermaßen sind die Anhydroglukose-Einheiten der Cellulose mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 2 bis 4 mit Hydroxyalkylresten verethert. Die Hydroxyalkylgruppen in der Cellu-
- 35 lose können gleich oder verschieden sein. Bis zu 50 % davon können auch durch Alkylgruppen (insbesondere C_1 - C_{10} -Alkylgruppen) ersetzt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Hydroxypropylmethylcellulose.
- 40 Als Komponente VII der einsetzbaren Mischester sind geradkettige aliphatische C_1 - C_{10} -Carbonsäuren, insbesondere C_2 - C_6 -Carbonsäuren, verzweigte aliphatische C_4 - C_{10} -Carbonsäuren, insbesondere
- 45 oder aromatisch substituierte aliphatische Carbonsäuren, insbesondere Phenyllessigsäure sein. Besonders bevorzugt ist die Komponente VII ausgewählt unter Essigsäure, Propionsäure, n-Butter-

säure, Isobuttersäure oder n-Valeriansäure, insbesondere unter Propionsäure, 3-Cl-Propionsäure, n-Buttersäure oder Isobuttersäure.

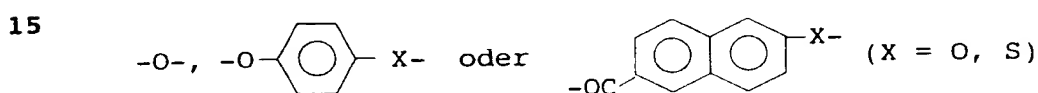
- 5 Vorzugsweise ist die Komponente VIII ausgewählt unter ungesättigten C₃-C₁₂-Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern einer derartigen Dicarbonsäure, insbesondere α,β -ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern der Dicarbonsäuren.
- 10 Die Komponente VIII der einsetzbaren Mischester ist besonders bevorzugt ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Undecensäure, insbesondere unter Acrylsäure oder Methacrylsäure.
- 15 Vorzugsweise ist die Komponente VI mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 1,5 bis 3, insbesondere von 1,6 bis 2,7, besonders bevorzugt von 2,3 bis 2,6 mit der Komponente VII und VIII verestert. Vorzugsweise sind etwa 1 bis 30 %, insbesondere 1 bis 20 % oder 1 bis 10 %, besonders bevorzugt etwa 5 bis 7 % der OH-Gruppen der Komponente VI mit der Komponente VIII verestert.
- 20 Das Mengenverhältnis der Komponente VII zu Komponente VIII bestimmt den Farbton des Polymers.
- Gut geeignete Polymere der Gruppe c) sind außerdem die in der DE-A-197 17 371 beschriebenen, propargylterminierten, cholesterischen Polyester oder Polycarbonate.
- 30 Weiterhin sind vernetzbare Oligo- oder Polyorganosiloxane einsetzbar, wie sie z. B. aus der EP-A-0 358 208, der DE-A-195 41 820 oder der DE-A- 196 19 460 bekannt sind.
- 35 Bevorzugt unter diesen Verbindungen sind Polyester oder Polycarbonate mit wenigstens einer Propargylendgruppe der Formel $R^3C\equiv C-CH_2-$, worin R³ für H, C₁-C₄-Alkyl, Aryl oder Ar-C₁-C₄-alkyl (z. B. Benzyl oder Phenethyl) steht, die direkt oder über ein Bindeglied an die Polyester oder Polycarbonate gebunden ist. Das
- 40 Bindeglied ist vorzugsweise ausgewählt unter

23



10 worin R^4 für H, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl steht, X für O, S oder NR^2 steht, und R^2 für H, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl steht.

Vorzugsweise ist in den Polyestern die Propargylendgruppe über

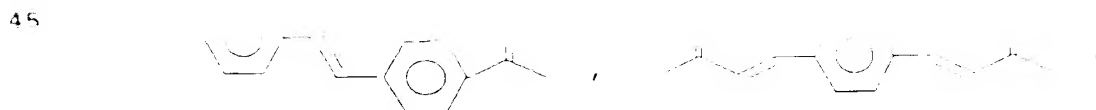
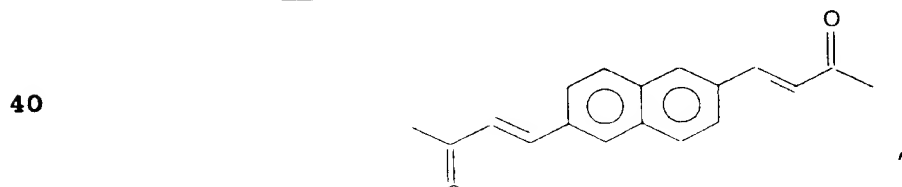
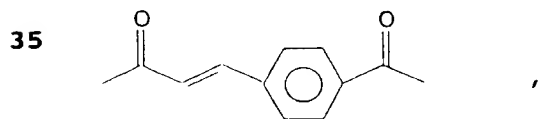
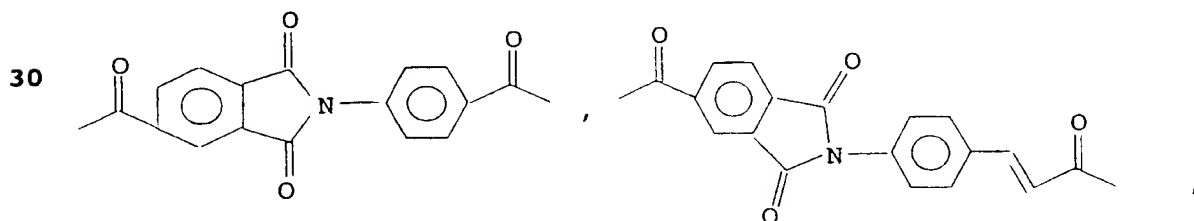


gebunden.

20 Die Polyester enthalten vorzugsweise

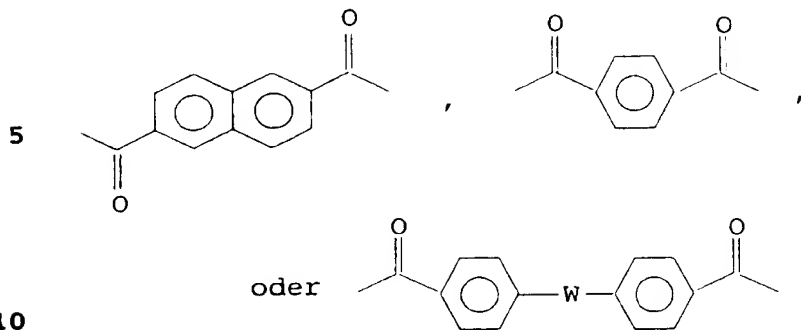
(IX) mindestens eine aromatische oder araliphatische Dicarbonsäure-
 reeinheit und/oder mindestens eine aromatische oder araliphatische
 Hydroxycarbonsäureeinheit und
 25 (X) mindestens eine Dioleinheit.

Bevorzugte Dicarbonsäureeinheiten sind solche der Formel



24

insbesondere solche der Formel



wobei jede der Phenylgruppen bzw. die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl, wobei in den obigen Formeln

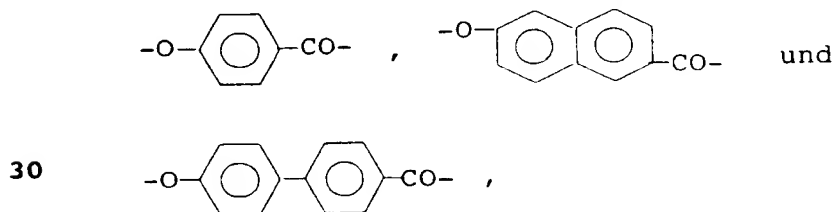
W für NR, S, O, (CH₂)_pO(CH₂)_q, (CH₂)_m oder eine Einfachbindung steht,

20 R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

m eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet, und

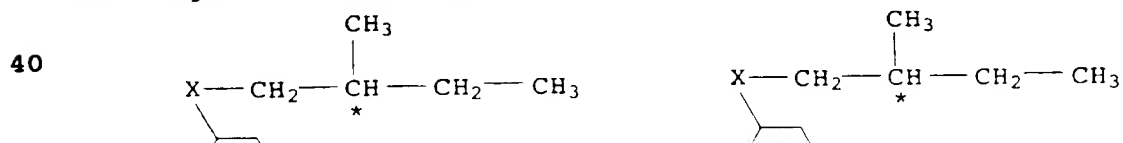
p und q unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 10 stehen.

25 Bevorzugte Hydroxycarbonsäureeinheiten sind solche der Formel

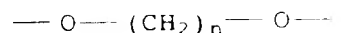
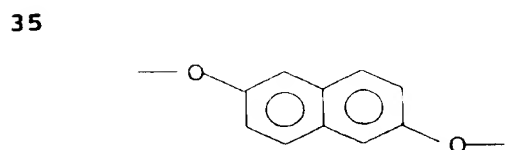
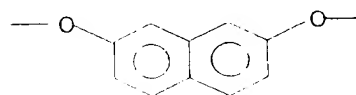
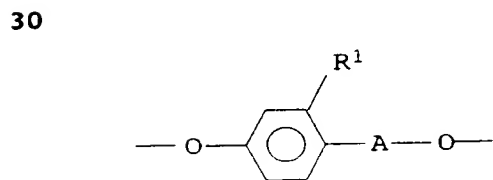
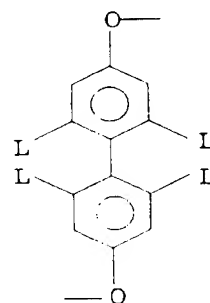
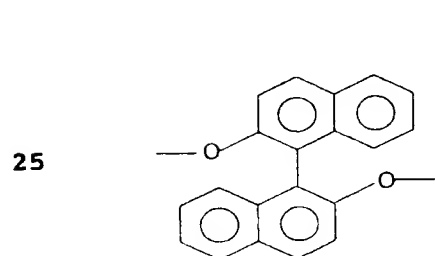
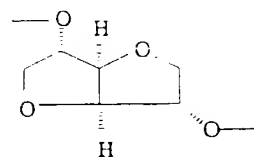
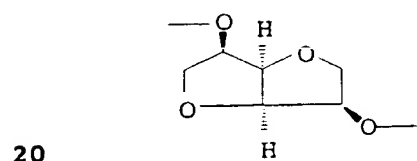
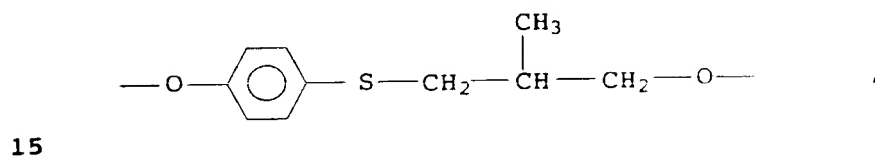
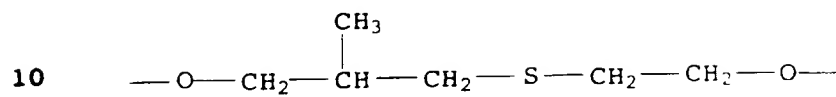
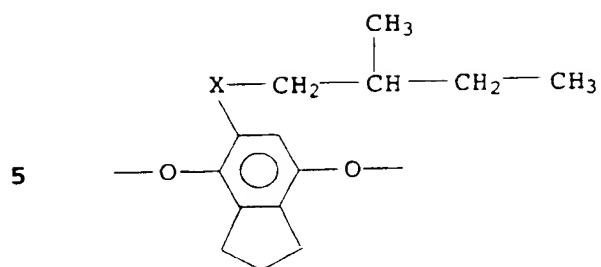


wobei jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl.

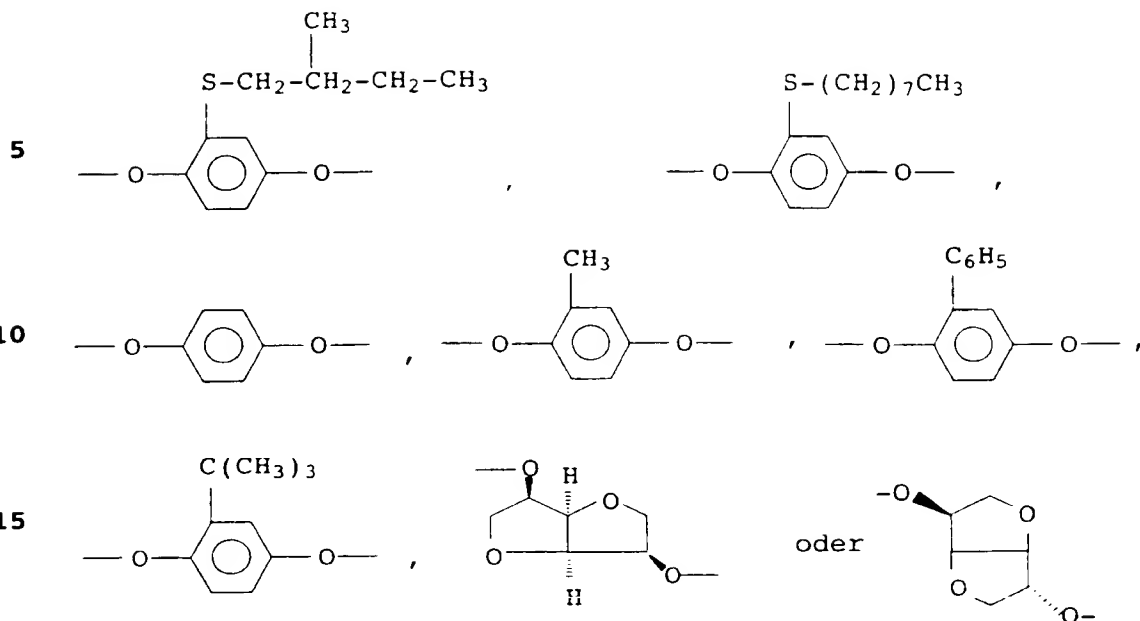
Bevorzugte Dioleinheiten sind solche der Formel



45



40 insbesondere solche der Formel

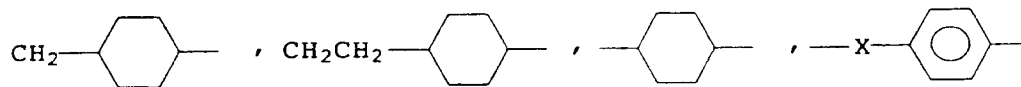



20 wobei in den obigen Formeln

L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,

X für S, O, N, CH₂ oder eine Einfachbindung steht,

25 A eine Einfachbindung, (CH₂)_n, O(CH₂)_n, S(CH₂)_n, NR(CH₂)_n,



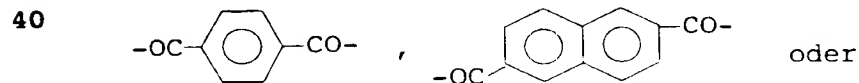
30 oder  bedeutet,

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

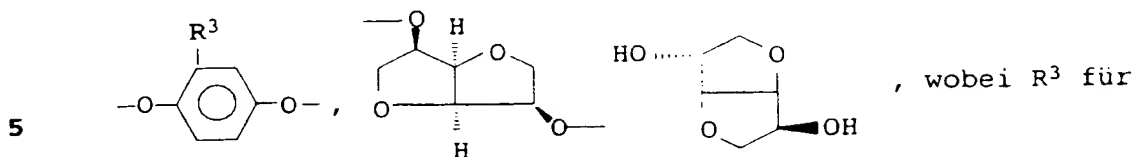
35 R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

Bevorzugt sind Polyester, die mindestens eine Dicarbonsäureeinheit der Formel



und mindestens eine Dioleinheit der Formel

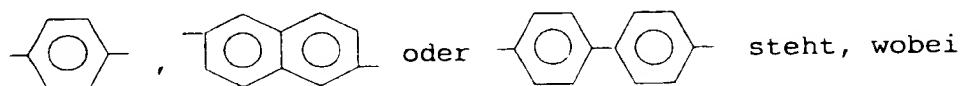


H, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere CH₃ oder C(CH₃)₃, oder Phenyl steht, enthalten.

10

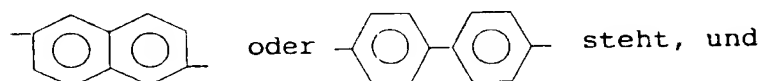
Weitere bevorzugte Verbindungen sind Diester der Formel P-Y-B-CO-O-A-O-CO-B-Y-P, worin P für eine Propargylendgruppe der oben definierten Formel steht, Y für O, S oder NR² (R² = C₁-C₄-Alkyl) steht, B für

15

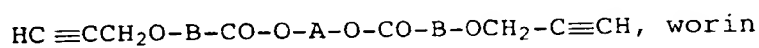


jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl, und A (zusammen mit den benachbarten Sauerstoffatomen) für eine der oben genannten Dioleinheiten steht.

25 Besonders bevorzugte Diester sind solche der oben genannten Formel, in der B für



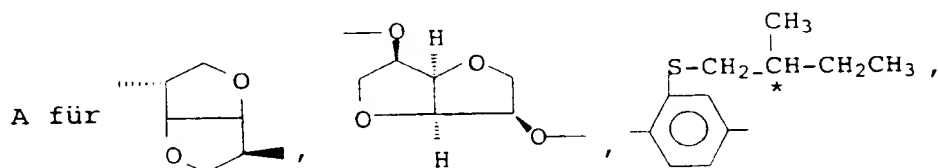
30 insbesondere Diester der Formel



35

(XI) B für  und

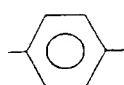
40



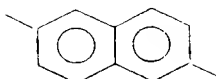
45



29



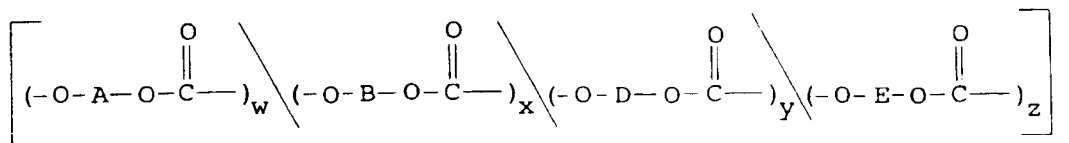
oder



steht.

5 Als Polymere der Gruppe c) sind außerdem cholesterische Polycarbonate, die auch an nicht-terminaler Position photoreaktive Gruppen enthalten, geeignet. Solche Polycarbonate werden in der DE-A-196 31 658 beschrieben. Sie entsprechen vorzugsweise der Formel XIII

10



15

(XIII)

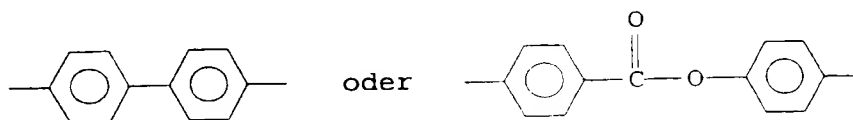
wobei das Molverhältnis w/x/y/z etwa 1 bis 20/etwa 1 bis 5/etwa 0 bis 10/etwa 0 bis 10 beträgt. Besonders bevorzugt ist ein Molverhältnis w/x/y/z von etwa 1 bis 5/etwa 1 bis 2/etwa 0 bis 5/etwa 0

20 bis 5.

In der Formel XIII steht

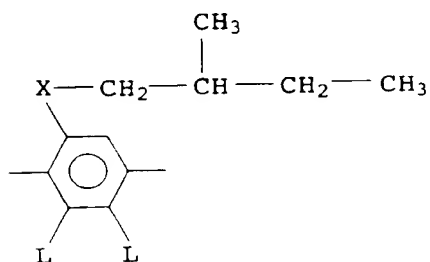
A für eine mesogene Gruppe der Formel

25

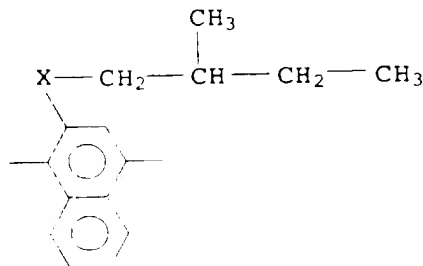


B für eine chirale Gruppe der Formel

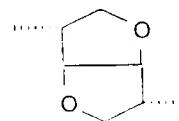
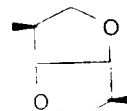
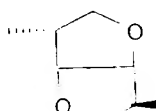
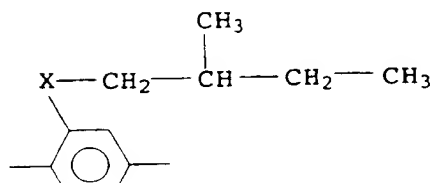
30



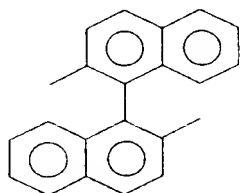
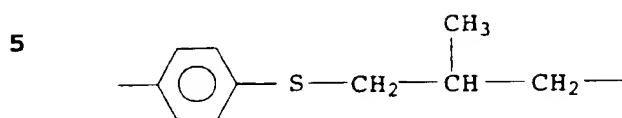
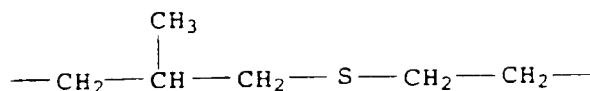
35



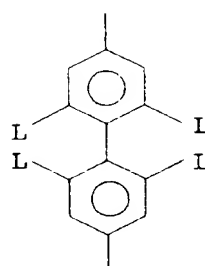
40



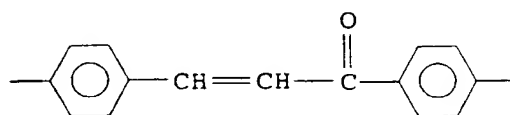
45



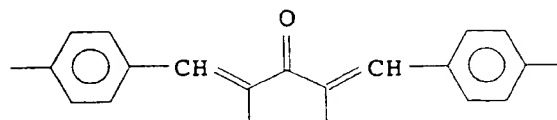
oder



D für eine photoreaktive Gruppe der Formel



oder



30

und

E für eine weitere, nicht-chirale Gruppe der Formel

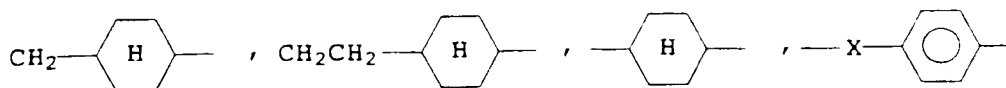


wobei in den obigen Formeln

40 L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,

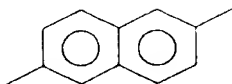
x für S, O, N, CH₂ oder eine Einfachbindung steht,

31



5

oder



bedeutet,

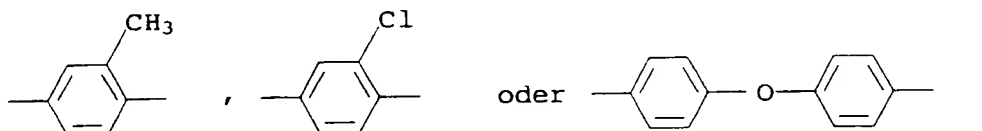
- R^1 Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und
 10 n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

Wenn R^1 für Alkyl, Halogen und A für eine Einfachbindung stehen
 oder wenn R^1 für H oder Alkyl und A für

- 15 $-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{S}(\text{CH}_2)_n$ oder $-\text{NR}(\text{CH}_2)_n$

steht, handelt es sich um löslichkeitsverbessernde Gruppen. Bei-
 spiele hierfür sind

20



- 25 Isosorbid, Isomannid und/oder Isoidid ist die bevorzugte chirale
 Komponente.

- Der Anteil der chiralen Diolstruktureinheiten liegt bevorzugt im
 Bereich von 1 bis 80 mol-% des Gesamtgehaltes an Diolstrukturein-
 30 heiten, besonders bevorzugt 2 bis 20 mol-%, je nach gewünschtem
 Interferenzfarbton.

- Geeignete Polymere der Gruppe e) sind chiral nematische Polyester
 mit flexiblen Ketten, die Isosorbid-, Isomannid- und/oder Isoidi-
 35 deinheiten, vorzugsweise Isosorbideinheiten, umfassen und zur
 Flexibilisierung der Ketten mindestens eine Einheit enthalten,
 die ausgewählt ist unter (und abgeleitet von)

- (a) aliphatischen Dicarbonsäuren,
 40 (b) aromatischen Dicarbonsäuren mit flexiblem Spacer,
 (c) α,ω -Alkanoiden,
 (d) Diphenolen mit flexiblem Spacer und

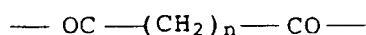
45

acylierten Isosorbid,

wie sie in der DE-A-197 04 506 beschrieben werden.

Die Polyester sind nicht kristallin und bilden stabile Grandjean-Texturen aus, die sich beim Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur einfrieren lassen. Die Glasübergangstemperaturen der Polyester wiederum liegen trotz der Flexibilisierung oberhalb von 80 °C, vorzugsweise oberhalb von 90 °C, insbesondere oberhalb von 100 °C.

10 Die einsetzbaren Polyester enthalten als Einheiten (a) vorzugsweise solche der Formel

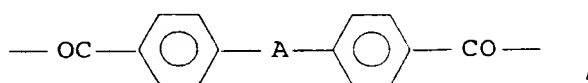


15

wobei n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12 steht und besonders bevorzugt Adipinsäure;

als Einheiten (b) vorzugsweise solche der Formel

20



25 wobei

A für $(\text{CH}_2)_n$, $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ oder $(\text{CH}_2)_o\text{—O—}(\text{CH}_2)_p$ steht,

n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und

30

o und p unabhängig voneinander für eine Zahl im Bereich von 1 bis 7 stehen;

35 als Einheiten (c) vorzugsweise solche der Formel



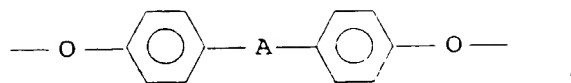
40 wobei

n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12,

45

als Einheiten (d) vorzugsweise solche der Formel

33



5

wobei

A für $(\text{CH}_2)_n$, $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ oder $(\text{CH}_2)_o\text{---O---}(\text{CH}_2)_p$ steht,

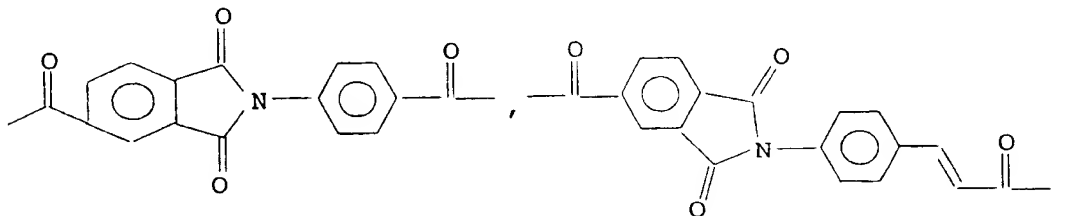
10

n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und

o und p unabhängig voneinander für eine Zahl im Bereich von 1 bis 15 7 stehen.

Die einsetzbaren Polyester enthalten außerdem als nicht flexible Säurekomponente vorzugsweise Dicarbonsäureeinheiten der Formel

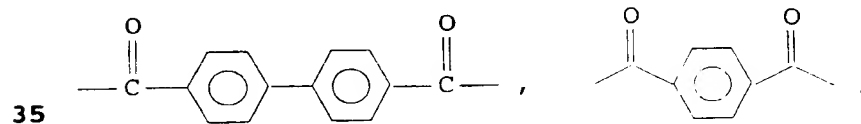
20



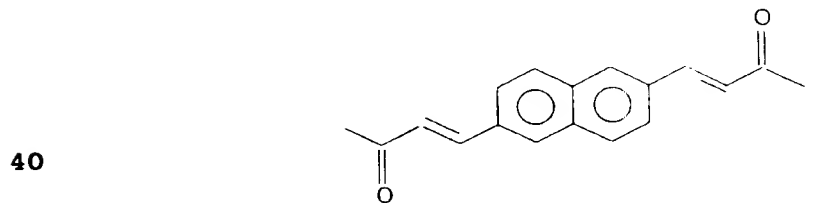
25



30



35

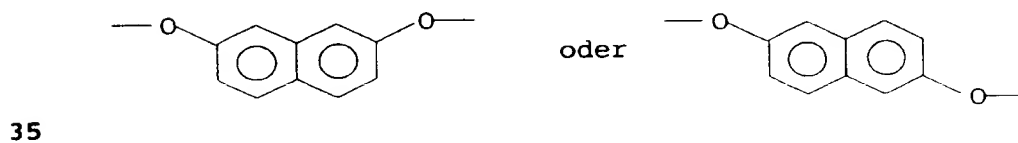
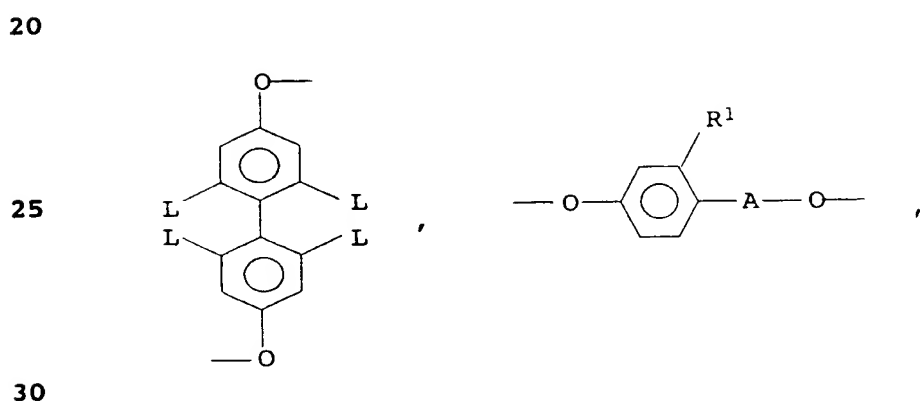
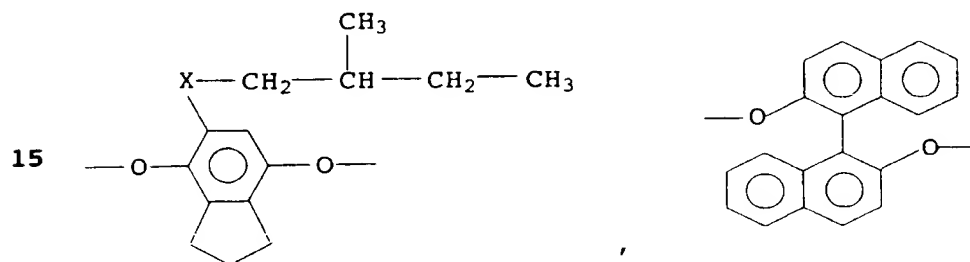
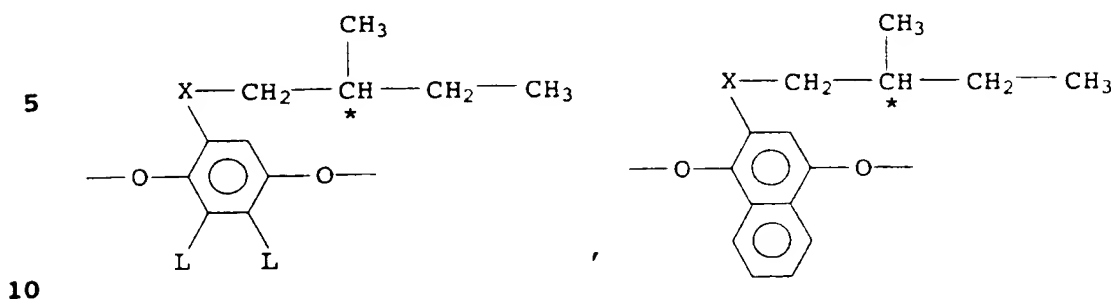


40



45

und als nicht flexible Alkoholkomponente Dioleinheiten der Formel

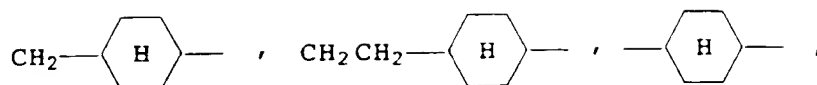


wobei in den obigen Formeln

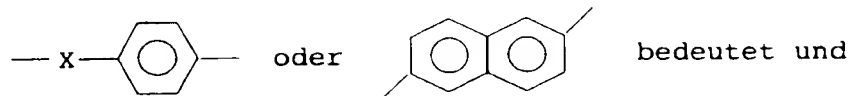
L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR
steht,

x für S, O, N, CH₂ oder eine Einfachbindung steht,

35



5



wobei

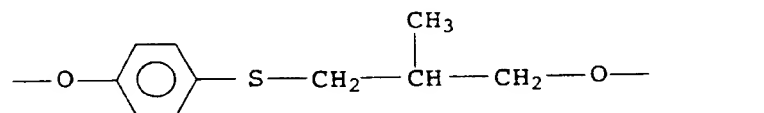
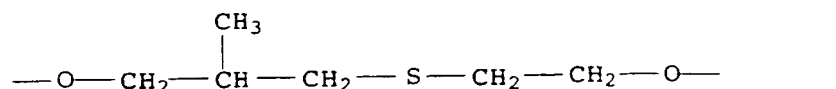
10 R^1 Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet.

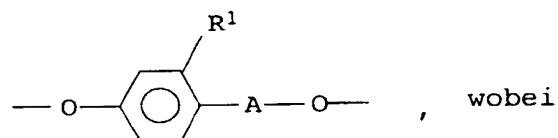
Gegebenenfalls enthalten die einsetzbaren Polyester zusätzliche

15 flexible Dioleinheiten der Formel

20



25



30 R^1 Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet,

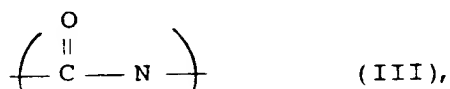
A $(\text{CH}_2)_n$, $\text{O}(\text{CH}_2)_n$, $\text{S}(\text{CH}_2)_n$ oder $\text{NR}(\text{CH}_2)_n$ bedeutet und

n eine Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

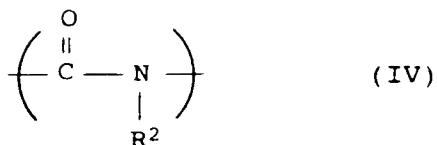
35

Bevorzugte Polymere der Gruppe d) sind beispielsweise vernetzbare, cholesterische Copolyisocyanate, wie sie in der US-A-08 834 745 beschrieben werden. Solche Copolyisocyanate weisen wiederkehrende Einheiten der Formeln

40

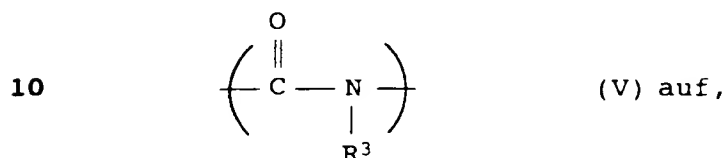


45



5

und gegebenenfalls der Formel



10

worin

15

R¹ für einen chiralen aliphatischen oder aromatischen Rest steht,

R² für einen vernetzbaren Rest steht und

20

R³ für einen achiralen Rest steht.

Soweit nicht anders angegeben, ist hier unter "Alkyl" (auch in Bedeutungen wie Alkoxy, Dialkyl, Alkylthio etc.) ein verzweigtes
25 und unverzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₃-C₁₂-, besonders bevorzugt C₄-C₁₀-, insbesondere C₆-C₁₀-Alkyl zu verstehen.

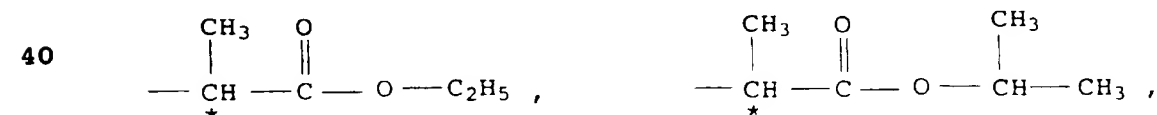
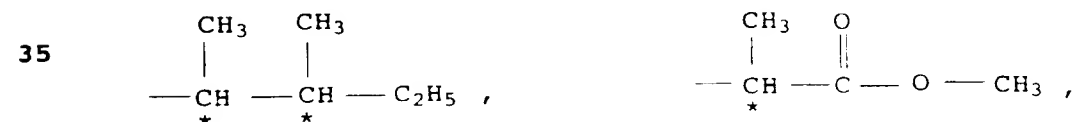
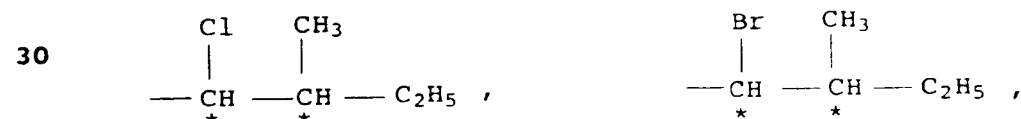
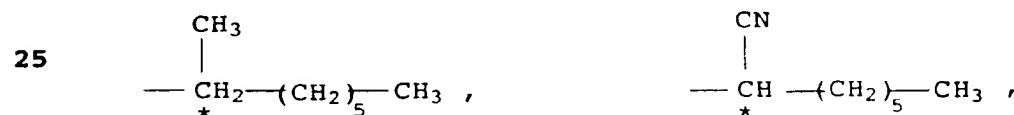
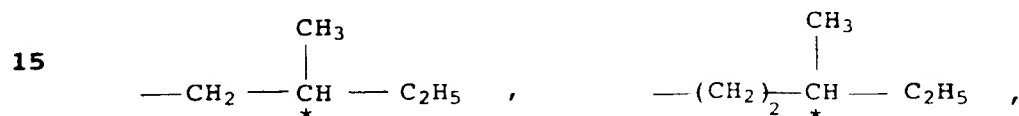
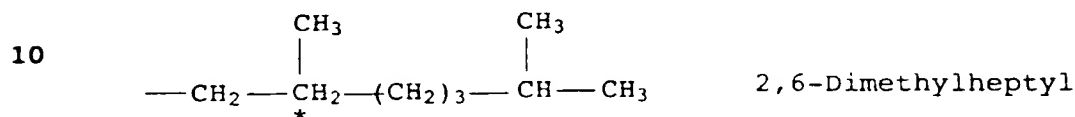
Vorzugsweise ist R¹ ausgewählt unter (chiralen) verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylthioalkyl-, Cycloalkyl-,
30 Alkylphenyl- oder C₃-C₉-Epoxyalkylresten oder Resten von Estern von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen oder C₃-C₉-Dialkylketonen. Der Esterrest kann sowohl über den Fettsäureanteil als auch über den Alkanolrest an das N-Atom gebunden sein. Der Rest R¹ kann 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen, die gleich oder verschieden und
35 ausgewählt sind unter Alkoxygruppen, Di-C₁-C₄-alkylaminogruppen, CN, Halogenatomen oder C₁-C₄-Alkylthiogruppen.

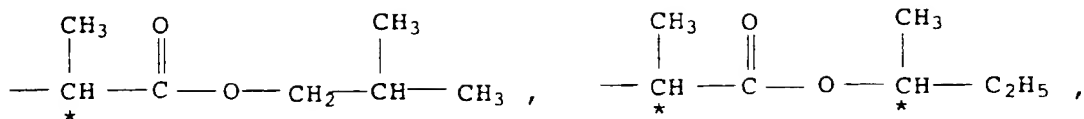
Vorzugsweise ist R¹ ausgewählt unter Alkyl, Alkoxyalkyl, Resten von Estern von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen, C₃-C₉-Dialkyl-
40 ketonen und epoxidierten C₃-C₉-Epoxyalkylresten, wobei R¹ durch 1 oder 2 Reste substituiert sein kann, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind unter Alkoxy, Halogen, CN oder CF₃. Bevorzugte

45 C₁; für Ester von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen unter Alkoxy

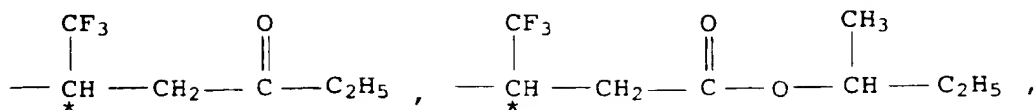
xygruppen, Halogenatomen, CN oder CF_3 und für C_3 - C_9 -Dialkylketone unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN.

Insbesondere weist die Hauptkette des Restes R^1 eine Länge von 3
5 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-,
O- und/oder S-Atome) auf. Besonders bevorzugt sind Reste R^1 , die
ausgewählt sind unter





5



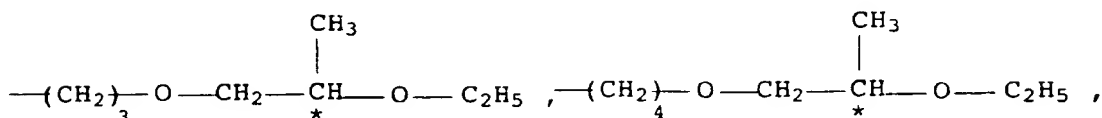
10



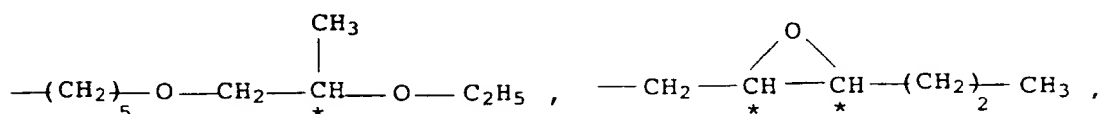
15



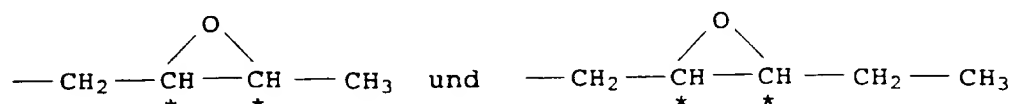
20



25



30



35

Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente III der einsetzbaren Copolyisocyanate von 2,6-Dimethylheptylisocyanat abgeleitet.

Der Rest R² der einsetzbaren Copolyisocyanate ist vorzugsweise ausgewählt unter C₃-C₁₁-Alkenylresten, C₄-C₁₁-Vinyletherresten (= Vinyl-C₂-C₉-Alkylethern), ethylenisch ungesättigten C₃-C₁₁-Carbonsäureresten und Estern von ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Mo-

45 ist der Rest ausgewählt unter Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butyl-

methacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, insbesondere unter Ethylacrylat oder Ethylmethacrylat.

Der Rest R^3 besitzt vorzugsweise die gleichen Bedeutungen wie der Rest R^1 . Er ist aber achiral, d. h. er weist kein Chiralitätszentrum auf oder liegt als racemisches Gemisch vor.

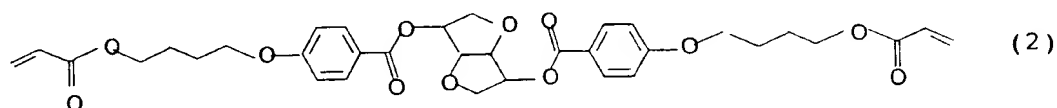
Besonders bevorzugt weist die Hauptkette des Restes R^3 eine Länge von 4 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente V der erfindungsgemäßen Copolyisocyanate von n-Hexylisocyanat, n-Heptylisocyanat oder n-Octylisocyanat abgeleitet.

Die Komponenten III, IV und V sind vorzugsweise im Molmengenverhältnis III:IV:V von etwa 1 bis 20 : 1 bis 20 : 50 bis 98, insbesondere etwa 5 bis 15 : 5 bis 15 : 65 bis 90, besonders bevorzugt etwa 15:10:75 vorhanden.

Die Einheiten III, IV und V können in den einsetzbaren Copolyisocyanaten statistisch verteilt sein.

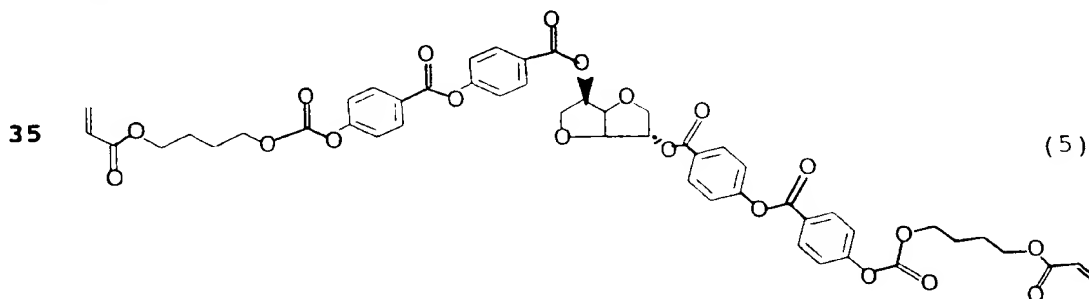
Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt enthalten A^1 und A^2 chirale Verbindungen und nematische Monomere gemäß Gruppe b), insbesondere chirale Verbindungen der Formel 2:

25



30

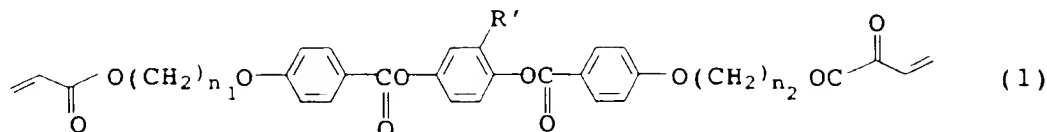
oder der Formel 5:



40

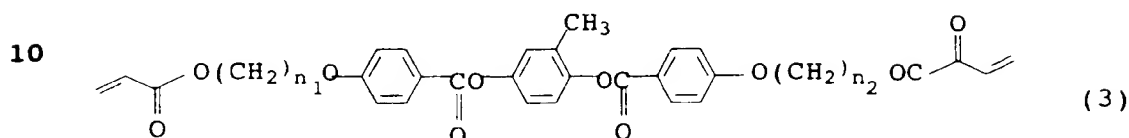
45

40



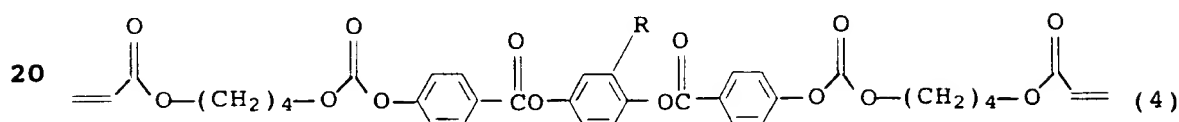
5

oder bevorzugt der Formel 3:



15

oder besonders bevorzugt der Formel 4:



25

in gehärtetem Zustand, wobei in den Formeln 1 und 3 n_1 und n_2 unabhängig voneinander für 4 oder 6 stehen, R' in Formel 1 für H oder Cl steht und die Monomeren der Formel 1 oder 3 vorzugsweise als Gemische von Verbindungen mit $n_1/n_2 = 4/4, 4/6, 6/4$ oder $6/6$ eingesetzt werden, und R in Formel 4 für H, Cl oder CH_3 steht. Erfindungsgemäß können jedoch auch andere cholesterische Gemische, beispielsweise die in der EP-A-686 674 offenbarten Gemische, in gehärtetem Zustand in A^1 und A^2 enthalten sein.

35 Die cholesterischen Gemische bzw. die Absorptionspigment enthaltenden Formulierungen können mit jedem geeigneten Verdünnungsmittel vor dem Aufbringen auf den Träger verdünnt werden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Verdünnungsmittel
40 sind für die Verbindungen der Gruppen a) oder b) lineare oder
verzweigte Ester, besonders Essigsäureester, cyclische Ether und
Ester, Alkohole, Lactone, aliphatische und aromatische Kohlenwas-

45 dere tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Methyläthylketon (MEK).

Geeignete Verdünnungsmittel für die Polymere der Gruppe c) sind beispielsweise Ether und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1-Chlornaphthalin, Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol. Diese Verdünnungsmittel sind besonders für Polyester und Polycarbonate geeignet. Geeignete Verdünnungsmittel für Cellulosederivate sind beispielsweise Ether, wie Dioxan, oder Ketone, wie Aceton. Werden Copolyisocyanate als Polymere der Gruppe d) eingesetzt, ist es sinnvoll, polymerisierbare Verdünnungsmittel, wie in der US-A-08 834 745 beschrieben, zu verwenden. Solche polymerisierbaren Verdünnungsmittel sind beispielsweise

- Ester α, β -ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere C_3 - C_6 -Mono- oder Dicarbonsäuren, mit C_1 - C_{12} -Alkanolen, C_2 - C_{12} -Alkandiolen oder deren C_1 - C_6 -Alkylether und Phenylether, beispielsweise Acrylate und Methacrylate, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat sowie 2-Ethoxyethylacrylat oder -methacrylat;
- Vinyl- C_1 - C_{12} -alkylether, wie Vinyläthyl-, Vinylhexyl- oder Vinyl-octylether;
- Vinylester von C_1 - C_{12} -Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-laurat;
- C_3 - C_9 -Epoxide, wie 1,2-Butylenoxid, Styroloxid;
- N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid;
- vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol, und
- Verbindungen mit zwei oder mehreren vernetzbaren Gruppen, wie Diester von Diolen (einschließlich Polyethylenglykole) mit Acryl- oder Methacrylsäure oder Divinylbenzol.

Beispiele für bevorzugte polymerisierbare Verdünnungsmittel sind 2-Ethoxyethylacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldi-
40 methacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldi-
methacrylat, Diethylenglykolmonomethyletheracrylat, Phenoxy-
ethylacrylat und Tetraethylenglykoldimethacrylat. Ein besonders

45 Auch die Gemische der Gruppen a), b) oder c) können in kleinen Mengen polymerisierbare Verdünnungsmittel zusätzlich zu dem inneren Verdünnungsmittel enthalten. Bevorzugte, a), b) oder c) zu-

setzbare, polymerisierbare Lösungsmittel sind Acrylate, insbesondere höherfunktionelle Acrylate wie Bis-, Tris- oder Tetraacrylate, besonders bevorzugt hochsiedende Oligoacrylate. Die bevorzugte Zusatzmenge liegt bei etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs.

Gegebenenfalls kann auch Wasser dem Verdünnungsmittel zugesetzt sein oder sogar als alleiniges Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

10

Das cholesterische Gemisch kann für die photochemische Polymerisation handelsübliche Photoinitiatoren enthalten. Für eine Härtung durch Elektronenstrahlen sind solche nicht notwendig. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Isobutyl-benzoinether, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-furan-1-on, Mischungen von Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, perfluorierte Diphenyltitanocene, 2-Methyl-1-(4-[methylthio]phenyl)-2-(4-morpholinyl)-1-propanon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-2-hydroxy-2-propylketon, 2,2-Diethoxyacetophenon, 4-Benzoyl-4'-methyldiphenyl-sulfid, Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat, Mischungen von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropyl-thioxanthon, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, d,l-Campherchinon, Ethyl-d,l-campherchinon, Mischungen von Benzophenon und 4-Methylbenzophenon, Benzophenon, 4,4'-Bisdimethylamin-benzophenon, (η^5 -Cyclopentadienyl) (η^6 -isopropylphenyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat, Triphenylsulfonium-hexafluorophosphat oder Mischungen von Triphenylsulfoniumsalzen, sowie Butandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexylacrylat, Trimethylolpropantriacylat und Tripropylenglykoldiacrylat.

Die Brillanz der cholesterischen Schichten A¹ und A² kann durch Zugabe geringer Mengen geeigneter Verlaufsmittel gesteigert werden. Einsetzbar sind etwa 0,005 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Cholester. Geeignete Verlaufsmittel sind beispielsweise Glykole, Siliconöle und insbesondere Acrylatpolymere, wie die unter der Bezeichnung Byk 361 bzw. Byk 358 der Firma Byk-Chemie erhältlichen Acrylatpolymere und die unter der Bezeichnung Tego flow ZFS 460 der Fa. Tego erhältlichen modifizierten silikonfreien Acrylatpolymere.

45 toren gegen UV- und Wettereinflüsse. Hierfür eignen sich zum Beispiel Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3-diphenylacrylates, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydro-

xybenzophenons, Derivate des Orthohydroxyphenylbenztriazols, Salicylsäureester, Orthohydroxyphenyl-S-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Diese Stoffe können allein oder vorzugsweise in Form von Gemischen eingesetzt werden.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Pigments, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Schichten A¹, B und A² gleichzeitig oder zeitlich versetzt übereinander auf einen Träger

10 aufbringt, gleichzeitig oder zeitlich versetzt thermisch, durch UV-Strahlen, Elektronenstrahlen oder durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur härtet, die ausgehärteten Schichten vom Träger entfernt und anschließend zu Pigmenten zerkleinert.

15

Das Aufbringen der Schichten A¹, B und A² auf den Träger kann mittels üblicher Verfahren erfolgen, beispielsweise ausgewählt unter Luft-Rakelbeschichtung, Rakelbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Quetschbeschichtung, Imprägnierbeschichtung, Umkehrwalzen-

20 beschichtung, Transferwalzenbeschichtung, Gravurbeschichtung, "kiss coating", Gießbeschichtung, Spraybeschichtung, Spinnbeschichtung oder Druckverfahren, wie Hoch-, Tief-, Flexo-, Offset- oder Siebdruck. Vorzugsweise bringt man die Schichten A¹, B und A² mittels Gießbeschichtung oder Offset-Druck auf den Träger auf.

25

Der Träger ist vorzugsweise beweglich, besonders bevorzugt beweglich und bandförmig.

Als Schichtträger dienen vorzugsweise bekannte Filme aus Polyester, wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylenphthalat
30 sowie Polyolefinen, Cellulosetriacetat, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyamidoimiden, Polysulfonen, Aramiden oder aromatischen Polyamiden. Die Dicke der Schichtträger beträgt vorzugsweise etwa 5 bis 100 µm, insbesondere etwa 10 bis 20 µm. Der
35 Schichtträger kann vorher einer Koronaentladungsbehandlung, einer Plasmabehandlung, einer leichten Adhäsionsbehandlung, einer Wärmebehandlung, einer Staubentfernungsbehandlung oder ähnlichem unterworfen werden. Der Schichtträger weist vorzugsweise eine mittlere Mittellinien-Oberflächenrauigkeit von 0,03 µm oder weniger,
40 insbesondere von 0,02 µm oder weniger, besonders bevorzugt von 0,01 µm oder weniger auf. Außerdem ist es erwünscht, dass der Träger nicht nur eine derart geringe mittlere Mittellinien-Oberflä-

45 Oberfläche des Trägers kann durch Polystoffe, die dem Schichtträger bei dessen Herstellung zugesetzt werden, variiert werden.

Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Oxide und Carbonate von Ca, Si und Ti sowie organische feine Pulver von Acrylsubstanzen.

Der Träger kann auch eine metallisierte Folie oder ein vorzugs-
5 weise poliertes Metallband sein.

Die Schichten A¹, B und A² können niedrig- oder hochviskos, vorzugsweise jedoch niedrigviskos auf den Träger aufgebracht werden. Zu diesem Zweck können die cholesterischen Gemische bzw. die Absorptionspigment enthaltenden Formulierungen unverdünnt oder 10 niedrigverdünnt bei erhöhter Temperatur oder hochverdünnt bei niedriger Temperatur auf den Träger aufgebracht werden. Es ist besonders bevorzugt, die drei Schichten A¹, B und A² in einem Auftragungsvorgang nass-in-nass auf den Träger aufzubringen, gegebenenfalls 15 gemeinsam zu trocknen und danach gemeinsam zu härten.

Für den gleichzeitigen Auftrag nass-in-nass der genannten Schichten ist es besonders bevorzugt, wenn die Schicht B Absorptionspigmente in einer Matrix aus dem gleichen cholesterischen Gemisch
20 eingebunden enthält, das auch in den Schichten A¹ und A² enthalten ist. Hierdurch werden möglicherweise störende Schichtgrenzen zwischen A¹, B und A² vermieden, so dass ein homogenes System erhalten wird, das im mittleren Bereich homogen verteilte Pigmente enthält.

25 Für das gleichzeitige Auftragen der genannten Schichten sind Gießverfahren besonders geeignet, insbesondere Messer- bzw. Rakelgießverfahren, Extrusions- bzw. Abstreifgießverfahren sowie das Kaskadengießverfahren.

30 Beim Messer- bzw. Rakelgießverfahren erfolgt das Auftragen der Flüssigkeit auf einen Träger durch einen Schlitz eines Gießerblocks, wobei die Schichtdicke über einen definierten Rakelspalt zwischen einer Walze, über die der Träger geführt wird und der

35 Gießerkante eingestellt werden kann. Zum Auftragen der untersten (ersten) Schicht wird der erste Gießerblock gegen die Walze verstellt, zum Auftragen der zweiten Schicht wird ein zweiter Gießerblock gegen den ersten Gießerblock verstellt und zum Auftragen der dritten Schicht wird ein dritter Gießerblock gegen den zwei-

40 ten verstellt. Ein analoges Verfahren wird in der DE-A-19 504 930 beschrieben, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Alle drei Flüssigkeiten laufen ihrem jeweiligen Gießraket zu und

45 Beim Extrusions- bzw. Abstreitgießverfahren wird ein flexibler Träger, beispielsweise eine Folie, mit definierter Bahnspannung zwischen zwei Walzen an dem Gießerkopf vorbei geführt. Aus drei

45

parallelen, quer zur Bahnlaufrichtung angeordneten Gießschlitzen werden die der erwünschten Schichtstärke angepassten Flüssigkeitsmengen gleichzeitig auf das Substrat aufgebracht. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der EP-A-431 630, der DE-A-3 733 031 und der EP-A-452 959 beschrieben, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Beim Kaskadengießverfahren wird der Träger über eine Walze geführt. Die aufzubringenden Flüssigkeiten laufen aus verschiedenen artig angeordneten Schlitzen übereinander und dann gemeinsam auf den Träger auf. Dieses Verfahren ist gleichfalls in der DE-A-19 504 930 beschrieben.

Selbstverständlich ist es auch möglich, zunächst nur eine cholesterische Schicht aufzubringen, diese gegebenenfalls zu trocknen und zu härten und dann zwei Schichten nass-in-nass beispielsweise mit einem der oben aufgeführten Verfahren auf die gehärtete cholesterische Schicht aufzutragen. Ebenso kann jede Schicht einzeln nacheinander aufgetragen, gegebenenfalls getrocknet und gehärtet werden.

Wenn man Gießverfahren einsetzt, weist das gießfähige, cholesterische Gemisch vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von etwa 10 bis 500 mPas, insbesondere etwa 10 bis 100 mPas, gemessen bei 23 °C, auf. Besonders bevorzugt bringt man das cholesterische Gemisch mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 bis 800 m/min, insbesondere etwa 5 bis 100 m/min, auf den Träger auf. Vorzugsweise wird eine Gießvorrichtung verwendet, deren Gießspaltbreite im Bereich von etwa 2 bis 50 µm, insbesondere etwa 4 bis 15 µm liegt. Vorzugsweise erfolgt der Auftrag des cholesterischen Gemischs unter erhöhtem Druck, insbesondere bei einem Gießerüberdruck im Bereich von etwa 0,01 bis 0,7 bar, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,3 bar.

Das Entfernen der ausgehärteten Schichten vom Träger kann zum Beispiel dadurch erfolgen, dass dieser über eine Umlenkrolle mit kleinem Durchmesser geführt wird. Infolgedessen blättert das vernetzte Material dann von dem Träger ab. Weitere bekannte Methoden sind gleichfalls geeignet, zum Beispiel das Abziehen des Trägers über eine scharfe Kante, Air Knife (Lufttrake), Ultraschall oder Kombinationen davon. Das nun trägerlose cholesterische Material wird auf eine gewünschte Korngröße zerkleinert. Dies kann bei-

großenverteilung, beispielsweise durch einen Siebprozess, realisiert werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammen-
setzungen, die erfindungsgemäße Pigmente enthalten.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind

- 5 Überzugs- oder Beschichtungsmittel wie z. B. Farben und Lacke,
die neben den erfindungsgemäßen Pigmenten eine oder mehrere Sub-
stanzen enthalten, die ausgewählt ist bzw. sind unter Wasserlak-
ken, beispielsweise in Form von wässrigen Dispersionen, wie PMA,
SA, Polyvinyl-Derivate, PVC, Polyvinylidenchlorid, SB-Copo, PV-
- 10 AC-Copo-Harze, oder in Form von wasserlöslichen Bindemitteln, wie
Schellack, Maleinharze, Kolophonium-modifizierte Phenolharze, li-
neare und verzweigte, gesättigte Polyester, Aminoplast-vernet-
zende, gesättigte Polyester, Fettsäure-modifizierte Alkydharze,
plastifizierte Harnstoffharze, oder in Form von wasserverdünnba-
- 15 ren Bindemitteln, wie PUR-Dispersionen, EP-Harze, Harnstoffharze,
Melaminharze, Phenolharze, Alkydharze, Alkydharzemulsionen, Sili-
conharzemulsionen; Pulverlacken, wie beispielsweise Pulverlacken
für TRIBO/ES, wie Polyester-Beschichtungspulverharze, PUR-Bes-
chichtungspulverharze, EP-Beschichtungspulverharze, EP/SP-
- 20 Hybrid-Beschichtungspulverharze, PMA-Beschichtungspulverharze,
oder Pulverlacke für Wirbelsintern, wie thermoplastifiziertes
EPS, LD-PE, LLD-PE, HD-PE; lösemittelhaltigen Lacken, beispiels-
weise als Ein- und Zweikomponenten-Lacke (Bindemittel), wie
Schellack, Kolophonium-Harzester, Maleinatharze, Nitrocellulosen,
- 25 Kolophonium-modifizierte Phenolharze, physikalisch trocknende,
gesättigte Polyester, Aminoplast-vernetzende, gesättigte Poly-
ester, Isocyanat-vernetzende, gesättigte Polyester, selbstvernet-
zende, gesättigte Polyester, Alkyde mit gesättigten Fettsäuren,
Leinölalkydharze, Sojaölarze, Sonnenblumenölalkydharze, Safflo-
- 30 rölalkydharze, Ricinenalkydharze, Holzöl-/Leinölalkydharze, Mi-
schölalkydharze, harzmodifizierte Alkydharze, Styrol/Vinytoluol-
modifizierte Alkydharze, acrylierte Alkydharze, Urethan-modifi-
zierte Alkydharze, Silicon-modifizierte Alkydharze, Epoxid-modi-
fizierte Alkydharze, Isophthalsäure-Alkydharze, nichtplastifi-
- 35 zierte Harnstoffharze, plastifizierte Harnstoffharze, Melamin-
harze, Polyvinylacetale, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copo-
lymerisate, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate mit
Nichtacrylmonomeren, selbstvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolyme-
risate, P(M)A-Copolymerisate mit anderen Nichtacrylmonomeren,
- 40 fremdvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, fremdvernet-
zende P(M)A-Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, Acrylat-Copo-
lymerisationsharze, ungesättigte Kohlenwasserstoffharze, orga-
- 45 lenhartende Kunstharze, photoinitiatorhaltig, strahlensynthetische
Kunstharze photoinitiatorfrei; lösemittelfreien Lacken (Bindemit-
tel), wie Isocyanat-vernetzende, gesättigte Polyester,

PUR-2K-Harzsysteme, PUR-1K-Harzsysteme feuchtigkeitshärtend, EP-Harze, sowie Kunstharze - einzeln oder in Kombination -, wie Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, BS, Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Cellulosenitrat, 5 Cellulosepropionat, Kunsthorn, Epoxidharze, Polyamid, Polycarbonat, Polyethylen, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyurethan, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, ungesättigte Polyesterharze 10 als Granulate, Pulver oder Gießharz.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außerdem Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse sowie anorganische oder organische Pigmente enthalten, wie oben beschrieben.

15 Die erfindungsgemäßen Pigmente können einzeln oder in Mischungen in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingearbeitet und dort gegebenenfalls zusätzlich durch Scherkräfte auslösende Methoden ausgerichtet werden. Geeignete Methoden zur Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente sind Drucken und Rakeln oder, bei magnetischen Pigmenten, Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes. 20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungsmittel, die wenigstens ein erfindungsgemäßes Mehrschichtpigment 25 enthalten, vorzugsweise Beschichtungsmittel, die ausgewählt sind unter Effektlacken, -farben oder -folien, insbesondere unter selbstdeckenden Effektlacken, -farben oder -folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente im Fahrzeug- und Fahrzeugzubehörsektor, im Freizeit-, Sport- und Spielsektor, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, im Geschenkartikelbereich, in Schreibutensilien, Emballagen oder Brillengestängen, im Bausektor, im Haushaltssektor sowie bei Druckerzeugnissen 30 aller Art, wie beispielsweise Kartonagen, Verpackungen, Tragetaschen, Papiere, Etiketten oder Folien. 35

Die durch die erfindungsgemäßen cholesterischen Pigmente erzielbaren Farbeffekte umfassen, bedingt durch die Vielfalt der erzielbaren Reflexionswellenlängen, auch den UV- und den IR-Bereich 40 sowie selbstverständlich den Bereich des sichtbaren Lichtes. Werden die erfindungsgemäßen Pigmente auf Banknoten, Scheckkarten,

15 beitet, erschwert dies das identische Kopieren, insbesondere das Fälschen dieser Gegenstände erheblich. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfin-

dungsgemäßen Pigmente zur fälschungerschwerenden Bearbeitung von Gegenständen, insbesondere von Banknoten, Scheckkarten oder anderen bargeldlosen Zahlungsmitteln oder Ausweisen.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Beschichtung von Gebrauchsgegenständen und zur Lackierung von Fahrzeugen.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele
10 und unter Bezugnahme auf beiliegende Figur 1 näher erläutert. Da-
bei zeigt

Figur 1 die schematische Darstellung einer erfindungsgemäß einsetzbaren Beschichtungsapparatur

15

Beispiel 1: Herstellung von Dreischichtpigmenten mit pigmentierter Absorberschicht, umfassend ein cholesterisches strahlungshärtbares Bindemittel

20 a) Herstellung der 1. Cholesterschicht

Es wurde eine cholesterische Mischung der oben beschriebenen Gruppe b) eingesetzt, die als chirales Monomer eine Verbindung der oben angegebenen Formel 2 und als achirales, nematisches Monomer ein Gemisch von Verbindungen der oben angegebenen Formel 3 enthielt. Das unverdünnte cholesterische Gemisch enthielt 90,5 Gew.-% der achiralen, nematischen Verbindung, 6,5 Gew.-% der chiralen Verbindung und als Photoinitiator 3 Gew.-% 1-Hydrocyclohexylphenylketon, das unter der Bezeichnung Irgacure 184 vertrieben wird. Als Lösungsmittel wurde Methylethylketon verwendet.

Die Beschichtung erfolgte mit einer Beschichtungsapparatur, die in Figur 1 schematisch dargestellt ist. Eine schwarzglänzend, rückseitig vorbeschichtete Polyethylenterephthaltfolie (PET-Folie) (G) mit einer Dicke von 15 μm wurde vom Folienwickel (F) kontinuierlich abgerollt und mit einem Messergießer beschichtet. Die Dicke der cholesterischen Schicht betrug 2 μm . Die Trocknung erfolgte bei 60 °C im Trockner (C). Die Härtung der Schicht erfolgte durch UV-Fixierung in der UV-Anlage (A) während das getrocknete Band über die Kühlwalze (B) geführt wurde. Die gehärtete Cholesterenschicht wurde auf die Rolle (D) aufgewickelt.

45 b) Herstellung einer rußpigmentierten Absorberschicht mit cholesterischem Bindemittel

In einem Laborkneteter mit einem Nutzvolumen von 300 ml werden 150 g Farbruß Regal 400R (Hersteller: Cabot Corporation) mit 3 g Stearinsäure, 80 g eines phosphonathaltigen Dispergierharzes (50 %-ig in Tetrahydrofuran, beschrieben in DE-A-195 16 784) und 40 g 5 Methylethylketon 1 Stunde geknetet. Die daraus resultierende Knetmasse (Feststoffanteil 70,7 %) wird anschließend in einem Dissolver mit 499 g Methylethylketon auf einen Feststoffgehalt von 25 % eingestellt. Diese Dispersion wird danach in einer Rührwerksmühle (Typ Dispermat SL, Mahlkammervolumen 125 ml, Mahlkörper 10 per Zirkonoxid 1-1,25 mm) optimal ausdispergiert. Der Dispergierfortschritt wird dabei mittels einem Interferenzkontrastverfahren (EP-B-0 032 710) verfolgt. Die Endfeinheit ist erreicht, wenn die zu prüfende Oberfläche agglomeratfrei ist. Eine daraus gefertigte Schicht ist hochglänzend und weist eine Grundrauhigkeit von ≤ 100 15 nm auf. Zu der so erhaltenen Dispersion werden 500 g einer 60 %-igen Cholesterlösung zusammen mit 0,3 g Byk 361 (Byk-Chemie) mittels eines Dissolvers 30 Minuten intensiv eingemischt. Nach Einrühren von 9 g Photoinitiator Irgacure 907 (Ciba Geigy) kann diese Dispersion (Feststoffanteil 39,2 %) aufgetragen werden. 20 Dazu wird sie in einer Schichtdicke von 0,8 μm (Trockendicke) auf die 1. Cholesterschicht analog zu Schritt a) aufgetragen, physikalisch getrocknet und dann unter Stickstoffatmosphäre strahlungsgehärtet.

25 c) Herstellung der 2. Cholesterschicht

Auf die ausgehärtete Absorberschicht wird analog zu Schritt a) eine weitere Cholesterschicht aufgetragen, getrocknet und gehärtet. Die 2. Cholesterschicht ist hinsichtlich Zusammensetzung und 30 Schichtdicke mit der 1. Cholesterschicht vergleichbar.

d) Herstellung von Pigmenten

Der ausgehärtete Dreischichtverbund wird von der Trägerfolie entfernt, indem er quer zur Folienbahnrichtung mit einer Rasierklinge verletzt wird und dann mit Druckluft, die durch eine Schlitzdüse gepresst wird, abgeblasen wird. Die beschichtete Folie wird dabei kontinuierlich an der Schlitzdüse vorbeigeführt und der abgeblasene Dreischichtverbund wird in Form von Flocken 40 aufgefangen. Die Dreischichtflocken sind 6 μm dick und zeigen auf beiden Seiten bei senkrechtem Aufblick eine kräftige grüne Farbe. Bei schrägem Aufblick nach blau. Wenn man schräg auf die Flocken

50

10 g Cholesterenflocken werden mit 100 g Natriumchlorid gemischt und 6 mal 2 Minuten in einer Schlagmessermühle gemahlen. Nach dem Mahlen wird das Salz mit Wasser herausgewaschen und das Pigment isoliert.

5

Das auf diese Weise hergestellte Pigment besitzt eine beidseitig hohe Brillanz mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit.

Beispiel 2: Herstellung von cholesterischen Dreischichtpigmenten

10 ohne cholesterische Zwischenschicht

a) Herstellung der 1. Cholesterenschicht

Mit Hilfe einer Gießvorrichtung gemäß Beispiel 1 wird eine Lösung
15 bestehend aus 45 Tl. Cholesterenmischung (96,2 % nematische Komponente gemäß Formel (3) und 3,8 % chirale Komponente gemäß Formel (5)), 3 Tl. Photoinitiator Irgacure[®] 907 (von Fa. Ciba-Geigy), 0,1 Tl. Byk 361 (von Fa. Byk) und 51,9 Tl. Methylethylketon auf eine Polyesterfolie aufgebracht. Die beschichtete Folie
20 wird dann durch einen Trockenkanal geführt, der auf 60°C temperiert ist. Anschließend wird die physikalisch getrocknete Schicht in-line durch Bestrahlen mit UV-Licht unter Stickstoffatmosphäre gehärtet und die beschichtete Folie wird auf eine Spule gewickelt. Die Cholesterenschicht hat eine Dicke von 2 µm und reflektiert senkrecht zur Schichtebene Licht mit einem Maximum der Reflexion bei einer Wellenlänge von 505 nm. Mit dem Auge betrachtet erscheint die Schicht bei senkrechtem Aufblick grün mit einem Farbwechsel nach blau, wenn man schräg auf die Schicht schaut.

30 b) Herstellung der Zwischenschicht

Die, wie unter a) beschrieben, beschichtete Folie wird mit Hilfe der gleichen Gießvorrichtung mit einer Lösung bestehend aus 70, 82 Tl. schwarzer Druckfarbe Flexoplastol VA/2-Schwarz (von Fa.
35 BASF AG), 7,08 Tl. Reaktivverdünner (Triacrylat von propoxyliertem/ethoxyliertem Trimethylolpropan; Laromer[®] PO 33F von Fa. BASF AG), 0,85 Tl. Photoinitiator Irgacure[®] 500 (von Fa. Ciba-Geigy), und 21,25 Tl. Tetrahydrofuran beschichtet. Die beschichtete Folie wird dann durch einen Trockenkanal geführt, der auf 60°C temperiert ist und physikalisch getrocknet. Anschließend wird die Schicht in-line durch Bestrahlen mit UV-Licht unter Stickstoffatmosphäre gehärtet und die beschichtete Folie wird auf eine Spule gewickelt.

45

51

c) Herstellung der 2. Cholesterenschicht

Die, wie unter a) und b) beschrieben, beschichtete Folie wird mit Hilfe der gleichen Gießvorrichtung mit einer Lösung bestehend aus 5 45 Tl. Cholesterenmischung (vgl. Schritt a)), 3 Tl. Photoinitiator Irgacure 907, 0,1 Tl. Byk 361 und 51,9 Tl. Methylethylketon beschichtet. Die beschichtete Folie wird dann durch einen Trocknenkanal geführt, der auf 60°C temperiert ist und physikalisch getrocknet. Anschließend wird die Schicht in-line durch Bestrahlen 10 mit UV-Licht unter Stickstoffatmosphäre gehärtet und die beschichtete Folie wird auf eine Spule gewickelt. Die Cholesterenschicht hat eine Dicke von 2 µm und reflektiert senkrecht zur Schichtebene Licht mit einem Maximum der Reflexion bei 510 nm. Mit dem Auge betrachtet erscheint die Schicht bei senkrechtem Auf- 15 blick grün mit einem Farbwechsel nach blau, wenn man schräg auf die Schicht schaut.

Nach den Arbeitsschritten a), b) und c) erhält man einen 3-Schichtverbund auf der Polyesterträgerfolie. Die mechanische 20 Stabilität des 3-Schichtverbundes wurde durch Messen der Abrißkraft und der Abschälkraft bestimmt. Dazu werden die mit dem 3-Schichtverbund beschichteten Folien in 3,81 mm breite Streifen geschnitten, der Kraftaufnehmer auf den Dreischichtverbund geklebt und die Kraft bestimmt, die zum Einreißen (Abrißkraft) bzw. 25 zum Abziehen (Abschälkraft) der bereits eingerissenen Schicht nötig ist. Die Abrißkraft zwischen der 1. Cholesterenschicht und der schwarzen Zwischenschicht beträgt 0.065 N und die Abschälkraft beträgt 0.005 N.

30 d) Entfernen des Dreischichtverbundes von der Trägerfolie

Der, wie unter a), b) und c) beschriebene, Dreischichtverbund wird von der Polyesterträgerfolie entfernt, indem der Dreischichtverbund quer zur Folienbahnrichtung mit einer Rasierklinge 35 verletzt wird und dann mit Druckluft, die durch eine Schlitzdüse gepresst wird, abgeblasen wird. Die beschichtete Folie wird dabei kontinuierlich an der Schlitzdüse vorbeigeführt und der abgeblasene Dreischichtverbund wird in Form von Flocken aufgefangen. Die Dreischichtflocken sind 6 µm dick und zeigen auf beiden Seiten 40 bei senkrechtem Aufblick eine kräftige grüne Farbe mit einem Farbwechsel nach blau, wenn man schräg auf die Flocken schaut.

45 10 g Cholesterenflocken, hergestellt wie unter d) beschrieben, werden mit 100 g Natriumchlorid gemischt und 6 mal 2 Minuten in einer Schlagmessermühle gemahlen. Nach dem Mahlen wird das Salz

52

mit Wasser herausgewaschen und das Pigment isoliert. Beim Mahlen kommt es teilweise zu Delamination des Dreischichtpigmentes.

Beispiel 3: Herstellung von cholesterischen Dreischichtpigmenten
5 ohne cholesterische Zwischenschicht

a) Zunächst wird die 1. Cholesterenschicht wie in Beispiel 2 unter a) beschrieben hergestellt.

10 b) Herstellung der Zwischenschicht

Die, wie unter a) beschrieben, beschichtete Folie wird mit Hilfe der gleichen Gießvorrichtung mit einer Lösung bestehend aus 28,33 Tl. schwarzer Druckfarbe Flexoplastol VA/2-Schwarz (von Fa. BASF
15 AG), 2,83 Tl. Reaktivverdünner (Laromer® PO 33F; von Fa. BASF AG), 0,34 Tl. Photoinitiator Irgacure 500 (von Fa. Ciba-Geigy), 60 Tl. 20 prozentige Lösung eines Copolymers aus Ethylhexylacrylat und Acrylsäure; Acronal® 101 L von Fa. BASF AG) in Tetrahydrofuran und 8,5 Tl. Tetrahydrofuran beschichtet. Die beschich-
20 tete Folie wird dann durch einen Trockenkanal geführt, der auf 60°C temperiert ist und physikalisch getrocknet. Anschließend wird die Schicht in-line durch Bestrahlen mit UV-Licht unter Stickstoffatmosphäre gehärtet und die beschichtete Folie wird auf eine Spule gewickelt. Die schwarze Schicht hat eine Dicke von 1 µm.

25

c) Herstellung der 2. Cholesterenschicht

Auf die schwarze Zwischenschicht wird wie in Beispiel 2 unter c) beschrieben die 2. Cholesterenschicht aufgebracht und dadurch ein
30 Dreischichtverbund erhalten. Die Prüfung der mechanischen Stabilität des Dreischichtverbundes ergibt eine Abrißkraft zwischen der 1. Cholesterenschicht und der schwarzen Zwischenschicht von 0.19 N und eine Abschälkraft von 0.01 N.

35 d) Entfernen des Dreischichtverbundes von der Trägerfolie

Der Dreischichtverbund wird wie in Beispiel 2 unter d) beschrieben von der Trägerfolie entfernt.

40 e) Mahlen der Dreischichtflocken zu einem Pigment

Gleich zu Beispiel 1, deutlich geringeren Anteil an delaminierten
45 Pigmentteilchen, die 6 µm dick sind und auf beiden Seiten bei senkrechtem Aufblick eine kräftige grüne Farbe zeigen. Ändert man den Betrachtungswinkel, so erfolgt ein Farbwechsel von grün nach

Patentansprüche

1. Plättchenförmiges cholesterisches Mehrschichtpigment, gekennzeichnet durch die Schichtfolge $A^1/B/A^2$,
wobei
 A^1 und A^2 gleich oder verschieden sind und jeweils mindestens eine cholesterische Schicht umfassen, und
B für mindestens eine die Schichten A^1 und A^2 voneinander trennende Zwischenschicht steht, die das die Schichten A^1 und A^2 transmittierende Licht teilweise oder vollständig absorbiert.
2. Mehrschichtpigment nach Anspruch 1, wobei A^1 und A^2 gleiche oder verschiedene optische Eigenschaften besitzen.
3. Mehrschichtpigment nach Anspruch 2, wobei A^1 und A^2 Licht gleicher oder unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren und/oder von gleicher oder unterschiedlicher Händigkeit sind.
4. Mehrschichtpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei B mindestens ein anorganisches oder organisches Absorptionspigment, gegebenenfalls eingebunden in einer Bindemittelmatrix enthält.
5. Mehrschichtpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei A^1 und A^2 cholesterische Gemische, die ausgewählt sind unter
- a) mindestens einem cholesterischen, polymerisierbaren Monomer;
 - b) mindestens einem achiralen, nematischen, polymerisierbaren Monomer und einer chiralen Verbindung;
 - c) mindestens einem cholesterischen, vernetzbaren Oligomer oder Polymer; oder

55

- e) mindestens einem cholesterischen Polymer, dessen cholesterische Phase durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur eingefroren werden kann,
- 5 in gehärtetem Zustand enthalten.
6. Mehrschichtpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei B eine Bindemittelmatrix enthält, die wenigstens ein cholesterisches Gemisch gemäß der Definition in Anspruch 5
- 10 umfasst.
7. Mehrschichtpigment nach Anspruch 6, wobei A¹, B und A² die gleichen cholesterischen Gemische umfassen.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtpigmentes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schichten A¹, B und A² gleichzeitig oder zeitlich versetzt übereinander auf einen Träger aufbringt, gleichzeitig oder zeitlich versetzt härtet, die ausgehärteten Schichten vom Träger entfernt und anschließend zu Mehrschichtpigmenten zerkleinert.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die aufgetragenen Schichten vor der Härtung trocknet.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schichten A¹, B und A² mittels eines Verfahrens auf den Träger aufbringt, das ausgewählt ist unter Luft-Rakelbeschichtung, Rakelbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Quetschbeschichtung, Imprägnierbeschichtung, Umkehrwalzenbeschichtung, Transferwalzenbeschichtung, Gravurbeschichtung, "kiss coating", Gießbeschichtung, Spraybeschichtung, Spinnbeschichtung oder Druckverfahren, wie Hoch-, Tief-, Flexo-, Offset- oder Siebdruck.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schichten A¹, B und A² mittels Gießbeschichtung oder Offsetdruck aufbringt.
- 35 12. Zusammensetzungen enthaltend wenigstens ein Mehrschichtpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 40

56

14. Verwendung von Mehrschichtpigmenten nach einem der Ansprüche 1 bis 7 im Fahrzeug- und Fahrzeugzubehörsektor, im EDV-, Freizeit-, Sport- und Spielsektor, als optische Bauelemente wie Polarisatoren oder Filter, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, im Geschenkartikelbereich, in Schreibutensilien oder auf Brillengestellen, im Bausektor, im Haushaltssektor sowie bei Druckerzeugnissen aller Art sowie zur Herstellung von Farben und Lacken.
- 5
- 10 15. Verwendung von Mehrschichtpigmenten nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur fälschungerschwerenden Bearbeitung von Gegenständen.
16. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 12 zur Beschichtung von Gebrauchsgegenständen oder zur Lackierung von Fahrzeugen.
- 15

20

25

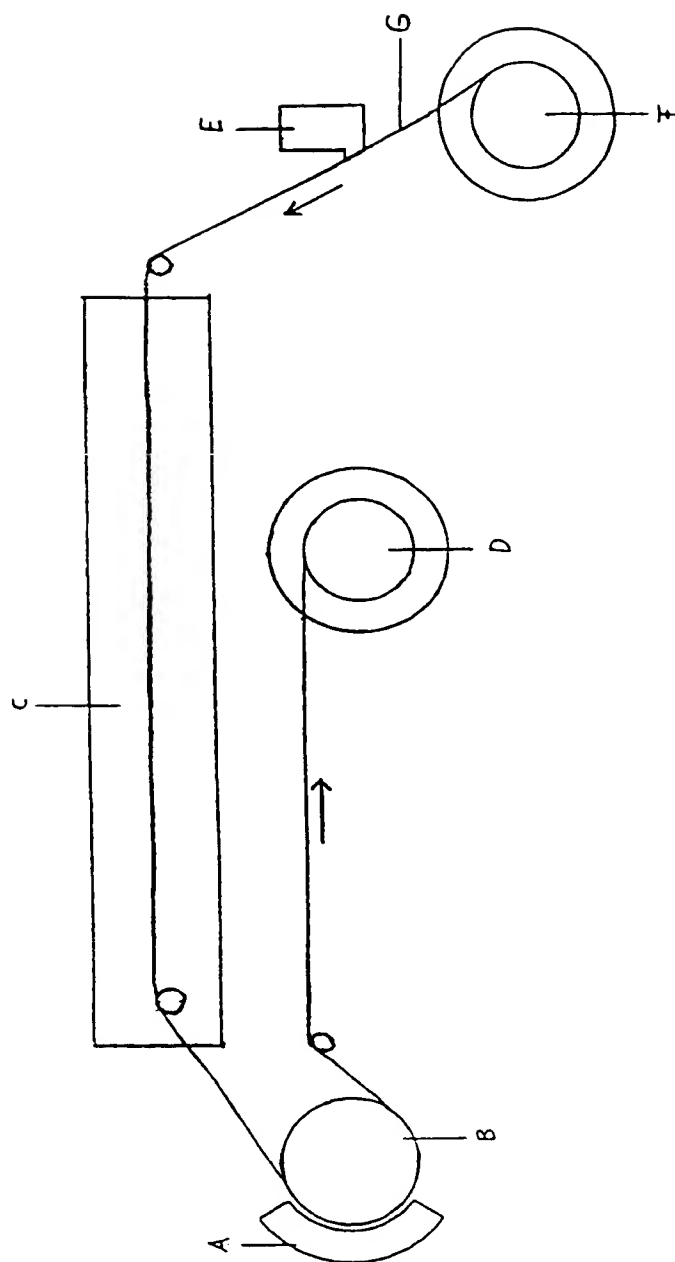
30

35

40

45

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 98/05545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09B67/00 C09K19/00 C09D5/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K C09B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 0 872 336 A (CLARIANT GMBH) 21 October 1998 see column 2, line 4 - column 6, line 44 ---	1-16
X,P	DE 196 19 973 A (DAIMLER-BENZ) 20 November 1997 see column 3, line 4 - column 5, line 56; figure 2 see column 6, line 38 - line 45 ---	1,4,5,8, 10,14,16
Y	GB 2 282 145 A (CENTRAL RESEARCH LAB. LTD) 29 March 1995 see page 1, line 27 - page 2, line 16 see page 5, line 21 - line 25 see page 7, line 3 - line 5 --- -/-	1,4, 14-16



Further documents are listed in the continuation of box C



Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

13 January 1999

20/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bouillon

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05545

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	<p>GB 2 276 883 A (CENTRAL RESEARCH LAB. LTD) 12 October 1994 see page 2, line 26 - line 29 see page 4, line 9 - page 5, line 16 see page 7, line 9 - line 15 -----</p>	<p>1.4, 14-16</p>

Information on patent family members

PCT/EP 98/05545

Form PCT/ISA 210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionale Aktenzeichen

PCT/EP 98/05545

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09B67/00 C09K19/00 C09D5/36

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09K C09B C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 0 872 336 A (CLARIANT GMBH) 21. Oktober 1998 siehe Spalte 2, Zeile 4 - Spalte 6, Zeile 44 ---	1-16
X,P	DE 196 19 973 A (DAIMLER-BENZ) 20. November 1997 siehe Spalte 3, Zeile 4 - Spalte 5, Zeile 56; Abbildung 2 siehe Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 45 ---	1,4,5,8, 10,14,16
Y	GB 2 282 145 A (CENTRAL RESEARCH LAB. LTD) 29. März 1995 siehe Seite 1, Zeile 27 - Seite 2, Zeile 16 siehe Seite 5, Zeile 21 - Zeile 25 siehe Seite 7, Zeile 3 - Zeile 5 ---	1,4, 14-16
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht, die vor dem internationalen Anmeldedatum bekannt sind

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

13. Januar 1999

20/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31 70) 340-2040
Fax (+31 70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rechner: A

PCT/EP 98/05545

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05545

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 872336	A	21-10-1998	DE	19715993 A	22-10-1998
			CZ	9801158 A	11-11-1998
			JP	10296897 A	10-11-1998

DE 19619973	A	20-11-1997	EP	0814132 A	29-12-1997
			JP	10067949 A	10-03-1998

GB 2282145	A	29-03-1995	DE	69408470 D	12-03-1998
			DE	69408470 T	27-08-1998
			EP	0720753 A	10-07-1996
			WO	9508786 A	30-03-1995
			JP	9503169 T	31-03-1997

GB 2276883	A	12-10-1994	AU	6433594 A	24-10-1994
			EP	0693098 A	24-01-1996
			WO	9422976 A	13-10-1994